2013-ENAM-0047

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique-Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Hubert TEYSSÈDRE

le 12 novembre 2013

Simulation du procédé de nanoimpression thermique sur silicium revêtu d'un film polymère ultramince

Directeur de thèse : **Pierre GILORMINI**
Co-encadrement de la thèse : **Stéfan LANDIS**

Jury

M. Laurent DAVOUST, Professeur, Grenoble INP/ENSE3	Président
M. Elias CUETO, Professeur, Université de Saragosse, Espagne	Rapporteur
M. Helmut SCHIFT, Chercheur senior, Paul Scherrer Institut, Suisse	Rapporteur
M. Gilles RÉGNIER, Professeur, PIMM, Arts et Métiers ParisTech	Examinateur
M. Pierre GILORMINI, DR CNRS, PIMM, Arts et Métiers ParisTech	Examinateur
M. Stéfan LANDIS, Chercheur senior, MINATEC, CEA/LETI, Grenoble	Examinateur

T H È S E

Arts et Métiers ParisTech - Centre de Paris
Laboratoire de procédés et ingénierie en mécanique et matériaux (PIMM)

Remerciements

« sé pa lo somin que lé malizé,
sé le malizé que lé lo somin »[1].
Sören Kierkegaard (1813-1855)

Si ce manuscrit présente les travaux scientifiques que j'ai réalisés durant ces trois années passées dans la région grenobloise, il ne saurait rendre compte des contributions de chacun, directes ou indirectes, sans quelques remerciements. Sans souci de chronologie, de préférence ou d'importance, je tiens donc à remercier monsieur *Daniel Turover* et l'entreprise *Silsef* pour avoir réuni des partenaires d'excellence, et avoir participé au montage et au financement de ce projet de recherche. Assurément cette thèse n'aurait pu être finalisée dans des conditions très favorables sans la participation du CEA de Grenoble, que je remercie également.

Gilles Régnier. Tu auras émis trop de regrets quant à l'accompagnement de la thèse pour que je m'abstienne de te rappeler que tu es la personne qui m'aura mis sur la route de Grenoble. *« Ne sois pas bête, va voir ce qu'ils font, tu verras, Grenoble c'est super... »*. J'y suis resté. Au delà de cette anecdote, tes conseils de polymériste ont été très précieux et ils m'auront beaucoup aidé pour la rédaction de ce mémoire. La thèse se termine mais je suis convaincu que l'on aura d'autres bouts de route à faire ensemble.

Pierre Gilormini. *« J'espère t'avoir appris deux ou trois petits trucs pendant ces trois années »*. Si l'on parlait de cheesecake, de flan nature ou d'autres pâtisseries je veux bien que tu te poses la question, je n'avais pas beaucoup de retard sur toi sur ces sujets. Pour le reste, tu as simplement été exemplaire. Toujours disponible, méticuleux, un zeste de convivialité et un enrobage de modestie, *what else ?* Et si je te disais que tu as été le meilleur directeur de thèse que je n'ai jamais eu ? Tu succèdes à une longue série de professeurs qui auront marqué mon éducation scientifique, et j'ai une pensée particulière pour monsieur Poss, à la différence que tu auras eu trois années pour me cuisiner. Je n'ai jamais autant été mis à l'épreuve et mon grade de cachanais n'aura jamais été autant malaxé. J'ai dû maintes fois faire face à mes lacunes et relever des défis personnels. Mes compliments pour ta recette, j'ai appris beaucoup de choses autant sur le fond que sur la forme, et j'aurai, après trois ans, pris goût à la recherche. Pour tout, merci beaucoup.

Je tiens également à remercier deux familles qui ont largement contribué à mon épanouissement personnel durant ces trois dernières années. Elles auront toutes les deux su m'accueillir à bras ouverts et pallier la distance qui me sépare de ma famille. Deux adoptions avec des confitures pour le courage, des discutions, de la distraction, des échanges ponctuels mais intenses. Merci donc à la famille *Grange* qui m'aura initié à la confection des chocolats. Merci à leur fille

1. « Ce n'est pas le chemin qui est difficile, c'est le difficile qui est le chemin », citation traduite en créole réunionnais.

cadette, *Lucie*, pour son chapelet de blagues et de devinettes qui m'auront permis de divertir les proches. Merci à la famille *Bauer* pour leur hospitalité et leur générosité. *Laurent*, notre « *coup de foudre amical* » aura suscité de nombreuses discutions sur la politique ou encore la famille. J'ai beaucoup apprécié ta bienveillance et j'espère que nous aurons d'autres occasions pour jouer aux philosophes. Avec la famille *Bauer* j'embrasse évidemment *Philippe et sa femme*.

Deux adoptions qui sont manifestement nées de deux rencontres singulières. *Laura Grange*, une amitié qui s'est forgée à petit feu, du BDE à l'agrégation, autour des rocks palpitants, des quizz et des gourmandises. *Morgane Mélanie Bauer*, de la colocation aux premières fêtes de fin d'année passées ensemble, seulement trois petits mois se seront écoulés. *Lo*, *Bichik*, merci pour votre accueil lors de mes nombreuses visites à Paris. Je suis content d'avoir pu partager quelques moments sportifs avec vous à Grenoble et je vous souhaite à toutes les deux plein de réussite pour la suite. De toute sa grosseur, Bijou vous embrasse.

Merci également à *Patate, Soso, Aline, Marine, Zouzou, Mimi, Manu* et *Damien* qui auront animé mes soirées parisiennes et m'auront apporté de la bonne humeur. Petite pensée pour *Stall* malgré nos difficultés à se retrouver. Je remercie *JT, Sandra, Juliette* et l'ensemble des membres de la CJC pour les moments passés ensemble, amicaux et associatifs. Je remercie les membres du PIMM pour les moments passés au laboratoire et au ski. Je remercie en particulier *Lounès* pour m'avoir aidé dans les étapes de programmation et *Odile* pour sa réactivité à mes perpétuels imprévus.

La vie grenobloise n'aurait su être si propice à mon épanouissement sans la participation de *Marjolaire, Lolita, Johann, Pauline, Anthony, Blandine, Florent, Camille, Estelle, Laurent, Clark, Audrey B, Clément* et *Scarlett*. La vie sur la presqu'île n'aurait pas eu la même saveur sans *Nico, Yann, Matteo, Giorgio, Karine, Emanuela, Guillaume, Marie Hélène, Audrey S, Vince, Etienne, Alain G* et la nouvelle recrue, *Justin*, à qui je souhaite une excellente continuation pour son doctorat. Je remercie enfin *Gaëtan Fayolle* de m'avoir accueilli au sein de l'IUT et de m'avoir permis de m'essayer au métier d'enseignant. Mon doctorat aura été, manifestement, parsemé de rencontres fort agréables. À tous, un grand merci.

Je ne pourrais conclure ces remerciements sans mentionner l'immense contribution de notre très cher *Stéfan Landis*. Comment ne pas se prendre au sérieux et titiller l'excellence. Subtil mélange d'un collégien et d'un esprit brillant. Je ne saurais mieux le dire que *Tanguy*, ton humour potache fait vivre à sa façon l'équipe qui t'entoure, et malheureusement pour eux, *Sebastian* si tu me lis, cet humour m'aura séduit. Sous tes airs d'adolescent épais se cache une maturité singulière que j'ai beaucoup appréciée. Tu m'auras appris à coucher en salle blanche, à gérer mes émotions, à respecter la hiérarchie et à prendre de l'envergure. *Maurice* ne change rien et j'espère que nous aurons l'occasion de travailler à nouveau ensemble dans le futur.

Enfin, bien qu'éloignée, je remercie ma famille pour son soutien. Merci à ma mère pour m'avoir aidé à sa façon à préparer la soutenance. Cette dernière année de thèse aura été accompagnée de la naissance de *Thomas* et je souhaite à mon frère et sa compagne beaucoup de bonheur dans cette nouvelle aventure. Les fins d'études auront laissé place à des retrouvailles et j'ai été touché de vous voir *Vincent, Ramon* et *Julie* à ma soutenance. À vous tous, je vous embrasse.

Avant de laisser les plus courageux d'entre vous dévorer les chapitres suivants, je tiens à remercier mes relecteurs qui, malgré les difficultés techniques, m'ont été d'une aide précieuse pour rendre ce manuscrit dans les temps et sans trop de coquilles. Merci à *Estelle, Florent, Vincent, Stéfan* et, avec un petit exposant, *Pierre*...

Table des matières

1 Introduction **5**
- 1.1 Fabrication des substrats et des films de polymère . . . 6
  - 1.1.1 Les plaques de silicium . . . 6
  - 1.1.2 Les films minces de polymère . . . 6
- 1.2 Les procédés de lithographie . . . 7
  - 1.2.1 Lithographies optique et électronique . . . 7
  - 1.2.2 La nanoimpression . . . 8
- 1.3 La nanoimpression thermique et son industrialisation . . . 9
  - 1.3.1 Les enjeux industriels . . . 10
  - 1.3.2 Les distributions d'épaisseur résiduelle . . . 10
- 1.4 Problématique et démarche scientifique . . . 11

2 Caractérisation des matériaux **15**
- 2.1 Caractérisation macroscopique et microscopique des polymères . . . 15
- 2.2 Mesure de la viscosité en couche épaisse . . . 16
  - 2.2.1 Viscosité et viscoélasticité . . . 17
  - 2.2.2 Le principe de Cox-Merz . . . 20
  - 2.2.3 La rhéofluidification en nanoimpression . . . 21
- 2.3 Caractérisation sur le rhéomètre à plateaux parallèles . . . 24
  - 2.3.1 Montage et protocole expérimental . . . 24
  - 2.3.2 Équilavence temps-température . . . 26
  - 2.3.3 Caractéristiques mécaniques de nos matériaux . . . 28
- 2.4 Mesure de l'énergie de surface et angles de contact . . . 29
  - 2.4.1 Expérience de la goutte pendante . . . 30
  - 2.4.2 Mesure de l'angle de contact sur silicium . . . 31
- 2.5 Conclusion . . . 32

3 Modélisation des écoulements et résolution numérique **35**
- 3.1 Les différents modèles pour la simulation de la nanoimpression . . . 36
  - 3.1.1 Approche par la mécanique du contact . . . 36
  - 3.1.2 Application de la théorie de la lubrification aux couches minces . . . 37
  - 3.1.3 Approche par la dynamique moléculaire . . . 39
  - 3.1.4 Approche retenue dans cette thèse . . . 39
- 3.2 Formulation variationnelle . . . 42
  - 3.2.1 Conventions d'orientation dans une section . . . 42

3.2.2 Équations d'équilibre dans le volume . . . 43
3.2.3 Conditions aux limites à l'échelle nanométrique . . . 43
3.2.3.1 Conditions sur les axes de symétrie . . . 43
3.2.3.2 Conditions sur la surface libre . . . 44
3.2.3.3 Conditions aux points triples . . . 44
3.2.3.4 Sur l'interface polymère-solide . . . 45
3.2.4 Formulation variationnelle faible . . . 46
3.2.4.1 Intégration sur le volume . . . 47
3.2.4.2 Intégration sur Γ_A . . . 47
3.2.4.3 Intégration sur Γ_S . . . 48
3.2.4.4 Intégration sur Γ_F . . . 49
3.2.4.5 Formulation Variationnelle complète . . . 49
3.2.5 Les cas plan et axisymétrique . . . 50
3.3 Discrétisation des équations . . . 50
3.3.1 Méthode des éléments naturels contraints (C-NEM) . . . 51
3.3.2 Les intégrales de volume . . . 52
3.3.3 Intégration au bord du domaine . . . 54
3.3.4 Sommation sur les points C_i . . . 56
3.4 Assemblage et résolution du système matriciel . . . 56
3.4.1 Décomposition des matrices pour la résolution . . . 57
3.4.2 Bases locales et équations indépendantes . . . 58
3.4.3 Condensation du système pour la simulation à effort constant . . . 59
3.4.4 Résolutions linéaire et non-linéaire . . . 60
3.5 Conclusion . . . 60

4 NanoNem, un outil de simulation pour la nanoimpression 63
4.1 Motivation et cahier des charges . . . 63
4.2 Le code et son environnement . . . 65
4.2.1 Création des nœuds sous GMSH . . . 66
4.2.2 Interface homme-machine . . . 66
4.2.3 Post-traitement des données . . . 67
4.3 Structure et fonctionnement de NanoNem . . . 68
4.3.1 Architecture du code . . . 68
4.3.2 Modification du champ de vitesse pour la mise à jour de la géométrie . 68
4.3.3 Calcul de l'incrément de temps . . . 70
4.4 Validation du code de calcul . . . 71
4.4.1 Validation du calcul d'effort par Abaqus . . . 72
4.4.2 Validation du glissement en couche mince . . . 74
4.4.3 Effacement d'une onde superficielle . . . 78
4.4.4 Remplissage par capillarité . . . 82
4.5 Conclusion . . . 83

5 Mesure de la viscosité et de la longueur de glissement de Navier pour des films minces 87
5.1 Effacement de motifs et caractérisation des matériaux . . . 87
5.2 Modélisation de l'écoulement . . . 88

5.2.1 Solution analytique pour des amplitudes très petites . . . 88
5.2.2 Influence de la longueur de glissement . . . 90
5.3 Domaine de validité de la solution analytique . . . 92
5.3.1 Vitesse de cisaillement maximale . . . 92
5.3.2 Amplitude maximale . . . 93
5.3.3 Extension à un profil en créneaux . . . 95
5.4 Effacement de micro-rainures fabriquées par nanoimpression . . . 97
5.4.1 Les paramètres critiques . . . 98
5.4.2 Choix des paramètres géométriques . . . 99
5.4.3 Fabrication des structures . . . 99
5.4.4 Protocole expérimental d'effacement . . . 101
5.4.5 Traitement des images AFM . . . 102
5.4.6 Application et résultats . . . 104
5.4.7 Incertitudes sur w et h . . . 106
5.4.8 Influence de la température . . . 106
5.5 Conclusion . . . 108

6 Validation expérimentale de NanoNem **111**
6.1 Impression de structures périodiques longiformes . . . 111
6.1.1 Protocole expérimental . . . 112
6.1.2 Caractérisation des impressions . . . 112
6.1.3 Simulations à 72°C . . . 113
6.1.4 Simulations à 80°C . . . 115
6.1.5 Conclusion . . . 116
6.2 Impressions partielles et fabrication de formes axisymétriques . . . 117
6.2.1 Motivations de l'étude et géométrie des motifs . . . 117
6.2.2 Modes de remplissage d'une cavité axisymétrique . . . 119
6.2.2.1 Épaisseur de transition du remplissage mécanique . . . 119
6.2.2.2 Influence de la capillarité et de la longueur de glissement . . . 120
6.2.2.3 Influence de la pression . . . 121
6.2.3 Protocole expérimental et caractérisations . . . 122
6.2.3.1 Impression sur *EVG520* . . . 122
6.2.3.2 Caractérisation à l'échelle de la plaque . . . 125
6.2.3.3 Comparaison des temps d'impression . . . 125
6.2.3.4 Mesure de l'angle de contact . . . 126
6.2.3.5 Caractérisation de la courbure . . . 127
6.2.4 Bilan . . . 127
6.3 Conclusion . . . 128

7 Conclusion et perspectives **129**
7.1 Conclusion générale . . . 129
7.2 Perspectives . . . 132
7.2.1 Équation de comportement du moule . . . 132
7.2.2 Équilibre d'un motif avec flexion du moule . . . 133
7.2.3 Les modèles d'écoulement simplifiés . . . 134
7.2.4 Utilisation de NanoNem dans le problème de flexion . . . 135

7.2.5 Optimisation du procédé de nanoimpression . . . 135
7.2.6 Les conditions aux limites . . . 136
7.2.7 Le moule vu comme un filtre mécanique . . . 137
7.3 Conclusion . . . 139

A Manuel d'utilisation de NanoNem pour la résolution d'un problème plan de Stokes (2D plan ou axisymétrique) 149
A.1 Introduction . . . 150
A.2 Installation de NanoNem . . . 150
A.2.1 Le compilateur C++ . . . 150
A.2.2 Compilation des routines C-NEM . . . 150
A.3 Problème de référence . . . 151
A.3.1 Solution à l'équilibre dans le cas plan . . . 152
A.3.2 Solution à l'équilibre dans le cas axisymétrique . . . 153
A.4 Création des fichiers pour la simulation . . . 153
A.4.1 Créer sa géométrie avec GMSH . . . 154
A.4.1.1 Les entités géométriques . . . 154
A.4.1.2 Les règles de base . . . 155
A.4.1.3 Les groupes de nœuds . . . 156
A.4.1.4 Maillage . . . 157
A.4.2 Créer le fichier `.cnm` pour la simulation . . . 158
A.4.2.1 Conditions aux limites . . . 158
A.4.2.2 Propriétés matériau . . . 160
A.4.2.3 Paramètres de simulation . . . 161
A.4.2.4 Multi-étapes . . . 162
A.4.2.5 Bilan `.cnm` . . . 163
A.4.3 Le fichier `.ant` . . . 164
A.5 Simulation . . . 164
A.5.1 Suivi de la simulation . . . 164
A.5.2 Sauvegardes . . . 165
A.5.3 Séquence de fichiers . . . 165
A.6 Post-traitement . . . 166
A.7 Résultats . . . 167
A.8 Récapitulatif . . . 169
A.9 Conclusion . . . 171

Chapitre 1

Introduction

La nanoimpression est un procédé de fabrication inventé par Chou et al. en 1995 [1] permettant de structurer une surface à moindre coût. Dérivée du procédé d'embossage, la nanoimpression fait partie des procédés de lithographie par contact mécanique. Elle permet la reproduction de géométries dont les dimensions varient de quelques centaines de micromètres à quelques nanomètres [2]. En pratique, ce procédé consiste à utiliser un solide sur lequel les structures sont déjà présentes (le moule) et à le presser contre un matériau moins rigide pour reproduire la forme complémentaire des motifs. La simplicité de ce procédé le rend attractif d'un point de vue industriel. Les structures qui sont fabriquées peuvent avoir des formes aussi simples que des rainures, des plots cylindriques, ou des formes plus complexes comme des pyramides ou des roues dentées. Un des avantages de la nanoimpression est de pouvoir reproduire des structures en grande quantité, organisées de manière périodique, et qui peuvent couvrir des surfaces allant de plusieurs dizaines de centimètres carrés à quelques mètres carrés. Elles peuvent soit être utilisées individuellement et être intégrées à des mécanismes, soit être utilisées avec l'intégralité du réseau périodique pour fonctionnaliser des surfaces, en modifiant par exemple leurs propriétés optiques ou mécaniques.

Cette thèse s'intéresse donc à ce procédé de fabrication qui aujourd'hui soulève encore des questions fondamentales sur son principe de fonctionnement. Elle s'intéresse en particulier à l'écoulement des films de polymère d'une épaisseur inférieure à 500 nm déposés sur un substrat de silicium, à la déformation de ces films et à la possibilité d'optimiser ce procédé pour des applications industrielles. Nous aborderons dans cette thèse la modélisation et la simulation du procédé, la caractérisation du comportement des matériaux à l'échelle nanométrique et les interactions entre le film de polymère et le moule. Ces différents points sont développés au cours de six chapitres. Le premier chapitre présente le contexte général dans lequel s'inscrit cette thèse, ce qui a motivé cette étude et la problématique à laquelle nous avons tenté de répondre. Le second chapitre présente d'une part la caractérisation des comportements mécaniques des deux polymères utilisés dans cette thèse (caractérisation faite avec des films épais de quelques millimètres d'épaisseur), et d'autre part la mesure des énergies de surface de ces polymères dans l'air et sur silicium. Le troisième chapitre présente la modélisation retenue pour décrire l'écoulement du film de polymère, les forces spécifiques qui s'appliquent aux petites échelles et la résolution numérique des équations. Ces modèles et la résolution numérique ont permis de développer un logiciel de simulation spécifique pour les micro-écoulements. Ce logiciel et sa validation théorique à partir d'exemples de la littérature font l'objet du quatrième chapitre.

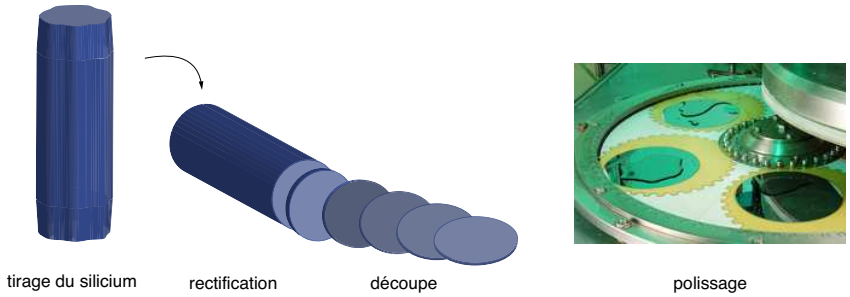


FIGURE 1.1 – Illustration des étapes principales de fabrication des plaques de silicium monocristallin.

Le cinquième chapitre présente une première application pratique de ce logiciel pour aider à définir une méthode mesurant d'une part la viscosité des films minces de polymère déposés sur un substrat, et d'autre part un paramètre spécifique aux écoulements à petites échelles, la longueur de glissement. Le sixième chapitre est consacré à la validation expérimentale des modèles et hypothèses faites dans les chapitres 2 et 3, ainsi qu'à l'ajustement des modèles. Une conclusion dresse le bilan des avancées réalisées au cours de cette thèse, et met en lumière les questions encore en suspens quant à la compréhension et à l'optimisation du procédé. Cette conclusion est suivie de quelques perspectives et suggestions pour les travaux futurs.

1.1 Fabrication des substrats et des films de polymère

1.1.1 Les plaques de silicium

Les substrats utilisés dans cette thèse sont des plaques de silicium monocristallin ayant des diamètres bien définis (de 50 à 300 mm) et une épaisseur inférieure au millimètre. Les plaques sont obtenues en quatre étapes, illustrées sur la figure 1.1. La première étape consiste à tirer le cristal de silicium grâce au procédé de Czochralski [3] découvert en 1918 qui permet d'obtenir un monocristal géant de silicium. Celui-ci est rectifié au diamètre final des plaques et l'orientation des plans cristallins est repérée au cours de la seconde étape. Le cylindre est ensuite débité en tranches à l'aide d'une scie circulaire diamantée lors de la troisième étape. Finalement les plaques sont polies mécaniquement et chimiquement. Le polissage n'est pas le même des deux côtés de la plaque. On distingue la face arrière qui sera en contact avec les différentes machines, et la face avant sur laquelle le film de polymère sera déposé. Cette face a des tolérances de fabrication extrêmement faibles, avec une flèche inférieures à 20 μm pour une plaque de 200 mm et une rugosité inférieure à l'Angström.

1.1.2 Les films minces de polymère

Les films minces de polymère sont fabriqués par étalement centrifuge grâce au procédé de la tournette (*spin-coating*), et ils ont des épaisseurs comprises entre 10 nm et quelques micromètres. Le polymère, dilué dans un solvant (anisole) à des concentrations variant entre 2 et 10 % en masse, est déposé au centre de la plaque de silicium à l'aide d'une seringue. Cette plaque est mise en rotation avec des vitesses allant de 1000 à 5000 trs/min, forçant ainsi la solution à s'étaler radialement et laissant une fine couche de polymère fixée au substrat.

L'épaisseur du film dépend ici de la viscosité de la dilution, c'est-à-dire de sa concentration en polymère, et de la vitesse de rotation de la plaque. Après la phase de rotation d'environ une minute, du solvant est déposé sur le bord de la plaque à une vitesse de rotation plus basse afin de détourer le film et lui donner un diamètre légèrement inférieur à celui de la plaque. Enfin, le film subit une étape de recuit thermique pour évaporer le solvant résiduel encore présent dans le polymère. La mesure de l'épaisseur moyenne se fait par une méthode optique (ellipsométrie).

1.2 Les procédés de lithographie

La nanostructuration est intimement liée aux progrès réalisés dans le domaine de l'imprimerie, avec la volonté de pouvoir dessiner des objets de plus en plus petits sur des supports de différentes natures. Elle utilise quatre principes de base pour obtenir un dessin sur une surface :

- le dépôt d'un matériau, liquide ou solide, sur cette surface,
- l'ablation d'une partie de la matière,
- la déformation de la surface,
- la modification des propriétés chimiques du matériau.

Ces différents principes peuvent se compléter et être utilisés en plusieurs étapes successives pour obtenir des dessins ou des motifs à la surface d'un substrat.

La lithographie est une technique permettant de réaliser ces étapes sur des surfaces réglées. Elle a connu des développements spécifiques dans le milieu de la microélectronique avec comme objectif principal de réaliser des motifs de plus en plus petits, plus complexes et à moindre coût. Cette technique se divise en deux grandes familles de procédés, ceux sans contact et ceux avec contact. Dans cette thèse nous nous contentons de présenter les technologies principales, dont celles que nous avons utilisées pour élaborer nos moules et nos structures.

1.2.1 Lithographies optique et électronique

Bien que les procédés sans contact soient les plus onéreux, ce sont les plus utilisés dans l'industrie de la microélectronique. Ils permettent d'atteindre des cadences de production d'une dizaine de plaques structurées à l'heure, avec des rendements très élevés (> 99 % de cellules actives).

Leurs principes de fonctionnement sont très proches et sont présentés sur la figure 1.2. Un film de polymère photosensible est déposé sur le substrat, puis est exposé soit à un flux d'électrons (lithographie électronique, figure 1.2a), soit à un flux lumineux à travers un masque (photolithographie, figure 1.2b). L'exposition à un ce ces flux modifie localement les propriétés physiques du film. Un traitement chimique permet ensuite soit de retirer la partie exposée (figure 1.2c), soit de retirer la partie non exposée (figure 1.2d), laissant des structures en polymère sur la plaque.

Pour la photolithographie la résolution dépend de la longueur d'onde du flux lumineux, de l'ouverture numérique de l'optique et d'un facteur numérique lié au procédé. Par exemple, la lumière ultra-violette avec une longueur d'onde de 193 nm permet d'avoir des résolutions de 22 à 17 nm. Une résolution de 14 nm voire moins peut être atteinte grâce à l'extrême ultra-violet avec une longueur d'onde de 13,5 nm, mais ce procédé nécessite de travailler sous vide avec des masques plus sophistiqués.

Pour la lithographie électronique, le faisceau d'électrons écrit les motifs point par point. Il s'agit d'un procédé lent, défaut qui pourra être compensé par l'utilisation de plusieurs faisceaux

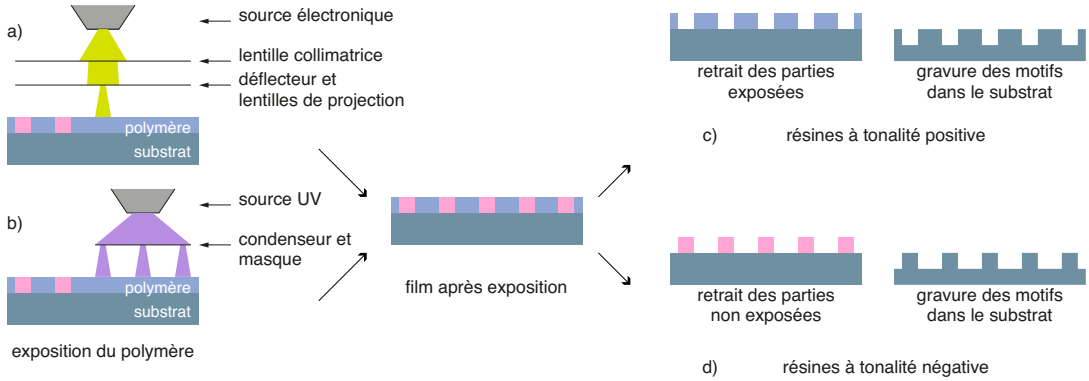


FIGURE 1.2 – Principe de structuration d'une plaque par les procédés de lithographie électronique et de photolithographie. Après exposition, une attaque chimique permet de retirer soit la partie exposée (c), soit la partie non exposée (d).

en parallèle. Cette écriture en parallèle est en cours de développement. Mais elle a l'avantage de ne pas utiliser de masque, ce qui permet de réduire les coûts de productions supérieures à 10 000 plaques par semaine.

Les structures obtenues avec ces procédés peuvent ensuite être transférées dans le substrat avec une étape de gravure physico-chimique, illustrée sur la figure 1.2. Le résultat est une plaque de silicium possédant des nanostructures ayant toutes la même profondeur de gravure. Pour obtenir plusieurs profondeurs avec ces méthodes, il est nécessaire de répéter l'opération à chaque fois. Le coût final des plaques est donc essentiellement dû au nombre d'étapes nécessaires pour obtenir la structuration finale, une étape pouvant être estimée à 500 euros environ, soit 10 fois le prix d'une plaque vierge de 200 mm de diamètre.

1.2.2 La nanoimpression

Pour réduire considérablement le temps et le coût de fabrication d'une plaque structurée, les méthodes d'impression avec contact ont été inventées par Chou et al. en 1995 [1], et Haisma et al. en 1996 [4]. Ces techniques utilisent un support structuré par les méthodes précédentes, qui sera embouti dans le film de polymère. Les structures sont donc transférées en une seule étape et en parallèle dans le film de polymère. Ce dernier doit être mis en forme et la forme finale figée. Pour cela on distingue deux types de procédé en fonction des polymères utilisés.

Le premier procédé, proposé par Chou et al. [1], est la nanoimpression thermique. Il permet de structurer les films de polymère thermoplastique ou thermodurcissable. Pour les polymères thermoplastiques, le procédé est illustré sur la figure 1.3, et consiste à chauffer le polymère au-dessus de sa température de transition vitreuse pour le rendre visqueux, presser le moule avec les motifs dans le film et maintenir la pression jusqu'à ce que tous les motifs soient transférés. Une fois le transfert terminé, l'empilement est refroidi en dessous de la température de transition vitreuse et le moule est retiré. Pour les polymères thermodurcissables, le film est imprimé à température ambiante puis chauffé pour être polymérisé. Cette méthode permet de faire des impressions soit d'une plaque entière en une étape, soit, si le moule est plus petit que le substrat, secteur après secteur en répétant l'opération assez de fois pour couvrir toute la surface.

Le deuxième procédé, inventé par Haisma et al. [4] est la nanoimpression assisté par ultra-

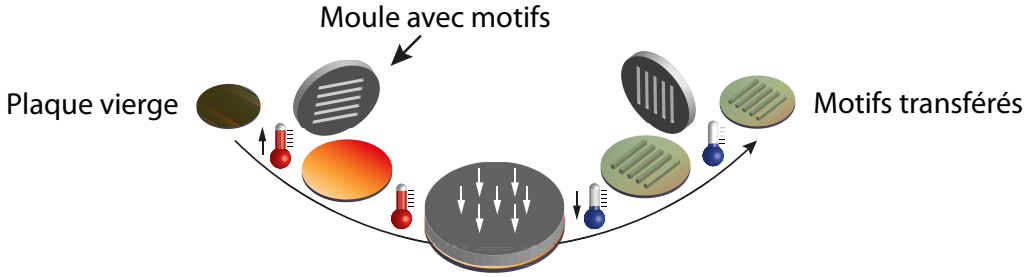


FIGURE 1.3 – Principe de fonctionnement du procédé de nanoimpression thermique pour les polymères thermoplastiques. Le polymère est déposé sur une plaque de silicium, chauffé au-dessus de sa température de transition vitreuse, embouti par un moule, puis refroidi avant d'être démoulé.

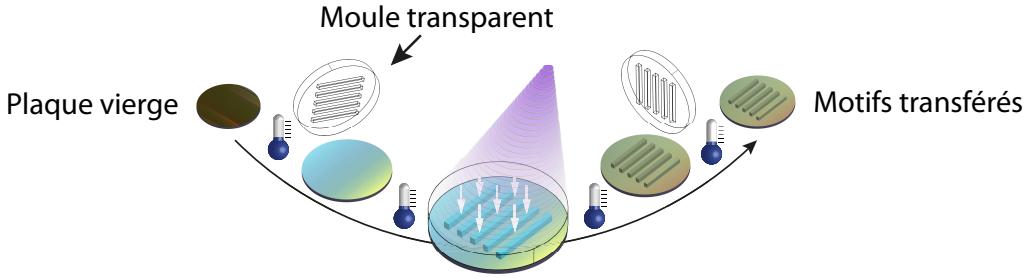


FIGURE 1.4 – Principe de fonctionnement du procédé de nanoimpression UV pour les polymères réticulables. Le polymère est imprimé à température ambiante, puis photoréticulé.

violet. Dans le cas des polymères photoréticulables ou résines photosensibles, les matériaux peuvent être déformés à température ambiante, donc imprimés à cette température. La forme finale est figée grâce à une photoréticulation avec une lampe UV à travers le moule, comme illustré sur la figure 1.4. Cette méthode à l'avantage d'utiliser des polymères très peu visqueux sans avoir de cycle thermique, ce qui la rend plus rapide que la nanoimpression thermique. Cependant le moule doit être transparent pour permettre la photoréticulation pendant le pressage. On utilise généralement le quartz pour les moules rigides, matériau plus délicat à graver que le silicium, avec des tolérances géométriques plus grandes. De plus, les moules ne font ici que quelques centimètres carrés et ne peuvent en général pas couvrir la totalité du substrat en une étape. Cela présente un léger désavantage par rapport à la méthode précédente qui n'est pas limitée par la surface du moule.

1.3 La nanoimpression thermique et son industrialisation

La nanoimpression thermique est une technologie simple à mettre en œuvre. Elle peut potentiellement être plus rapide que les méthodes de lithographie sans contact, grâce à la possibilité d'imprimer en parallèle des structures de plusieurs profondeurs sur des grandes surfaces. L'utilisation de ce procédé dans un contexte industriel pour la production de surfaces structurées, pour les moyennes et grandes séries, semble pertinente. Néanmoins la maîtrise de

ce procédé n'est aujourd'hui pas suffisante pour espérer atteindre de telles cadences.

1.3.1 Les enjeux industriels

La nanostructuration par nanoimpression thermique couvre bien plus de domaines que celui de la microélectronique. Une revue des domaines d'application est publiée par Guo en 2004 [5], dont nous pouvons citer quelques exemples. En biologie, l'utilisation de micro-canaux permet d'étirer les molécules d'ADN et d'étudier les séquences de protéines [6]. La nanoimpression thermique a également permis de fabriquer des instruments biologiques fonctionnalisés [7]. En photonique elle a permis la fabrication de guides d'ondes [8]. En optique elle a permis la fabrication de capteurs optiques à hauts facteurs de qualité [9, 10]. Intégrées aux vitres, les nanostructures permettent de réorienter la lumière ou de créer un effet déperlant, fonctions intéressantes dans les secteurs du bâtiment et de l'automobile. Ces domaines d'application offrent donc tous des marchés potentiels, avec des contraintes de fabrication et des taux de défectuosité moins sévères que ceux de la microélectronique.

Par ailleurs, la nanoimpression thermique n'est limitée en résolution que par les méthodes de fabrication du moule et peut être utilisée sur des surfaces très rugueuses. En effet, Nielsen et al. [11] montrent en 2005 qu'en structurant dans un premier temps un matériau souple, celui-ci peut être utilisé comme un moule souple, se conformant mieux aux défauts d'une surface donnée. Ce principe est illustré sur la figure 1.5, où l'on voit que la présence d'une rugosité non négligeable entraîne une flexion du moule conséquente (a). Avec un moule en silicium qui a un comportement fragile, des déformations trop importantes peuvent facilement entraîner la rupture du moule ou, dans le meilleur des cas, n'imprimer qu'une partie des motifs. Le moule souple permet alors de contourner cette difficulté. Sur cette figure trois autres variantes de la nanoimpression sont également présentées : le *step-and-stamp* (b), le *roll-to-plate* (c) et le *roll-to-roll* (d). La variante (b) a déjà été évoquée et permet de structurer des surfaces plus grandes que la taille du moule. Cependant elle nécessite d'appliquer un cycle thermique à chaque impression et exige des méthodes d'alignement des motifs entre chaque impression. La variante (c) présente le même avantage pour les grandes surfaces pour des vitesses d'impression plus grandes. Enfin, pour structurer des films épais en continu, le *roll-to-roll* (d) est une alternative pertinente, mais qui présente une difficulté commune au *roll-to-plate*, qui est la fabrication d'un moule dur cylindrique. Ces trois variantes permettent de réduire considérablement la taille du moule par rapport à la surface.

Ainsi, un des enjeux majeurs de la nanoimpression est de développer et de stabiliser ces procédés, pour pouvoir à terme nanostructurer des grandes surfaces de matériaux, de l'ordre du mètre carré, dans des délais et des coûts raisonnables. Dans cette thèse nous n'aborderons qu'un seul type de limitation, caractéristique de la nanoimpression thermique, limitation qui représente un réel verrou technologique pour l'utilisation de cette technique en microélectronique : la distribution non homogène d'épaisseur résiduelle.

1.3.2 Les distributions d'épaisseur résiduelle

L'épaisseur résiduelle est une des grandeurs qui permet d'évaluer la qualité des impressions. C'est l'épaisseur de polymère encore présente sous les motifs après impression, illustrée sur la figure 1.6. En considérant un profil simple de motifs à section carrée et espacés régulièrement, dans le cas d'une impression parfaite (a), cette épaisseur est constante et elle peut facilement

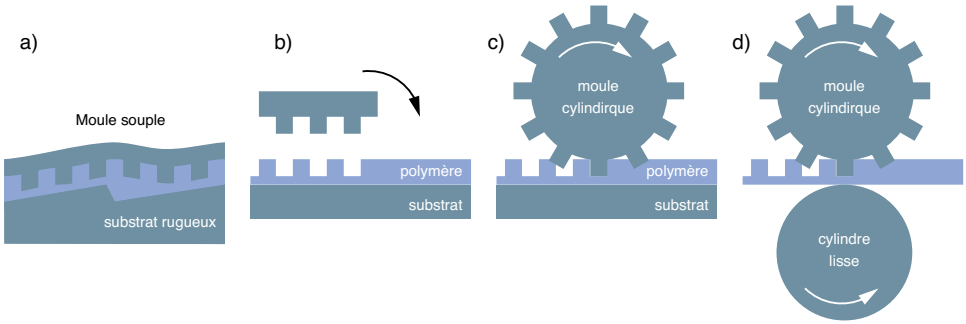


FIGURE 1.5 – Variantes de la nanoimpression, avec l'utilisation d'un moule souple pour des substrats rugueux (a), d'un moule élémentaire reproduit étape par étape (b), d'un moule cylindrique et un substrat plat pour l'impression de grandes surfaces planes (c), et d'un moule et d'un substrat cylindriques pour l'impression de films épais (d).

être calculée en exploitant la conservation du volume. Dans le cas d'un défaut d'impression, le moule peut se mettre à fléchir (b), ce qui entraîne une variation de l'épaisseur résiduelle. Ces défauts sont mis en évidence lors du transfert des motifs dans le substrat. Un élargissement des cavités (i) ou une variation des profondeurs imprimées (ii) peut être observée dans ce dernier après la gravure. La maîtrise des dimensions et des fonctions des motifs n'est alors plus assurée. Le problème de flexion du moule est intimement lié à l'homogénéité de l'épaisseur résiduelle. C'est lui qui conditionne en grande partie l'homogénéité de l'épaisseur résiduelle. Ce problème n'est pas présent dans le procédé de nanoimpression UV puisque les polymères sont liquides, et s'écoulent donc très facilement dans les cavités du moule. Lee et Jung [12] montrent en 2005 qu'il est même possible d'imprimer un polymère photosensible avec une épaisseur résiduelle nulle.

Le lien entre le défaut d'épaisseur résiduelle et la flexion du moule a été mis en évidence en 2002 par Gourgon et al. [13]. Ces auteurs expliquent qu'en fonction de la densité des motifs le moule ne s'enfonce pas partout à la même vitesse : si une zone comportant des motifs est juxtaposée à une zone sans motif sur le moule, un défaut d'épaisseur résiduelle apparaîtra lors de l'impression à la jonction entre les deux zones. Ils montrent également qu'en maintenant la pression et la température d'impression suffisamment longtemps, le moule peut s'équilibrer et homogénéiser l'épaisseur résiduelle. Cet équilibrage n'est pas systématique et nécessite des temps longs, incompatibles avec des cadences de production soutenues. Ce lien entre la densité des motifs et la flexion du moule est confirmé expérimentalement en 2008 par Merino et al [14] et numériquement par Kehagias et al. [15].

1.4 Problématique et démarche scientifique

Pour anticiper la flexion du moule et corriger les défauts d'épaisseur résiduelle, plusieurs méthodes ont été proposées. Nielsen et al. [11] soumettent en 2005 l'utilisation d'un moule ayant une épaisseur variable, pour en modifier la rigidité. Pedersen et al. [16] proposent en 2008 l'utilisation de structures d'équilibrage (*dummy features*) ajoutées aux motifs originaux. Expérimentalement, on montre que ces méthodes ont localement un impact sur l'épaisseur résiduelle, mais qu'il est très difficile de donner les règles permettant de dimensionner l'épaisseur

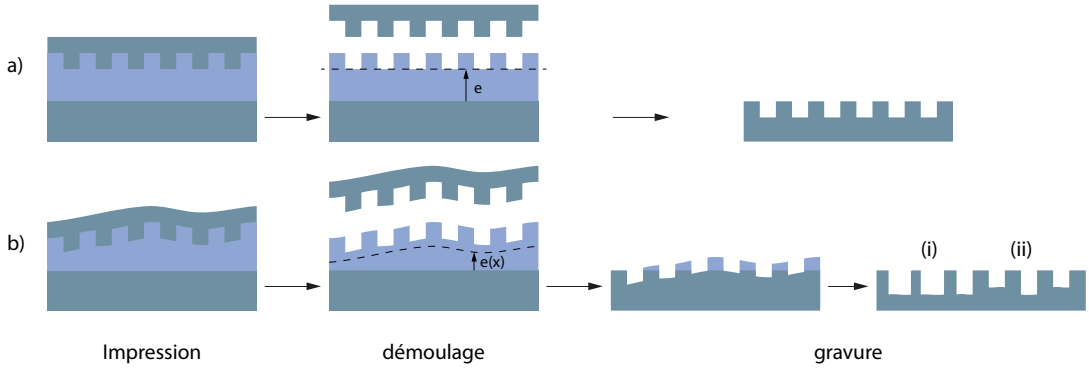


FIGURE 1.6 – Illustration du défaut d'épaisseur résiduelle lors d'une impression. Dans le cas parfait (a), le moule ne fléchit pas et l'épaisseur résiduelle est constante. Si le moule fléchit (b), l'épaisseur résiduelle n'est plus homogène.

du moule, ou de dimensionner et de positionner les structures d'équilibrage. La raison principale est que la vitesse d'impression d'un motif dépend de ses dimensions, de l'épaisseur du film de polymère sous le motif, de l'épaisseur initiale, de la densité des motifs adjacents, du comportement du polymère, de la rigidité du moule, voire des effets capillaires.

Seule une méthode numérique peut répondre à ce problème, comme celle proposée par Taylor et al. [17] en 2011. L'algorithme de ces auteurs permet de connaître la relation entre la vitesse d'impression et l'effort qu'exerce le polymère sur une partie du moule. Ces efforts leur permettent de calculer la flexion du moule puis, de manière itérative, l'épaisseur du moule est modifiée localement, modifiant ainsi sa rigidité pour minimiser cette flexion. Le cœur du problème est d'évaluer la vitesse d'impression du moule qui est liée à l'écoulement du polymère sous les motifs. Pour décrire cet écoulement un modèle inspiré de la théorie de la lubrification est communément utilisé pour simuler l'impression de rainures. Ce modèle, qui sera détaillé dans le chapitre 3, permet d'établir une formule analytique simple reliant la pression d'impression, la viscosité du film, la vitesse d'impression V et seulement deux paramètres géométriques qui sont la hauteur h du film et la largeur L de la rainure comme présenté sur la figure 1.7a. Ce modèle a été utilisé par Schulz et al. [18] pour calculer des profondeurs d'impression, Sirotkin et al. [19] pour le calcul de la flexion du moule ou encore Leveder et al. [20] pour la mesure de la viscosité des films minces. Tous ces auteurs montrent une bonne correspondance entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux. Cependant les auteurs se limitent à des faibles valeurs du rapport h/L, c'est-à-dire à des rapports bien inférieurs à 0,1 qui, nous le verrons, est un paramètre critique pour la modélisation. En considérant des films de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, ces rapports correspondent à des largeurs de motifs de plusieurs dizaines, voire centaines de micromètres, situation illustrée sur la figure 1.7b dans un repère orthonormé. Des lacunes existent alors dans la modélisation et la simulation de l'écoulement du polymère sous les motifs pendant l'impression pour des rapports $h/L \geqslant 0{,}1$. De tels rapports permettent d'étudier des géométries ayant une dimension critique inférieure ou égale au micromètre, toujours pour des films de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. L'objectif de cette thèse est de tenter de combler ces lacunes.

La problématique que nous nous sommes fixée est donc de mettre en œuvre un modèle d'écoulement pour le polymère dans le cadre de la nanoimpression thermique pour des rapports

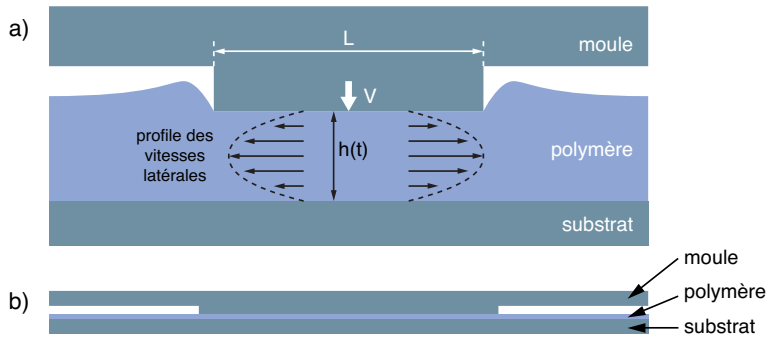


FIGURE 1.7 – Illustration du paramétrage géométrique minimal (h et L) donné par la théorie de la lubrification pour la modélisation de l'écoulement du polymère sous une rainure (a) et représentation orthonormée d'un motif similaire à ceux étudiés par Schulz et al. [18] et Sirotkin et al. [19].

de forme $h/L \geqslant 0{,}1$. Ce modèle doit prendre en compte les effets d'énergie de surface présents à l'échelle nanométrique, intégrer un modèle de comportement pour le polymère et prendre en compte les interactions entre le polymère, le substrat, et le moule. Dans le cadre de cette thèse nous avons souhaité utiliser un comportement obtenu macroscopiquement pour décrire l'écoulement, même dans les films minces. Notre démarche consiste donc à établir le modèle d'écoulement, à utiliser une méthode numérique pour résoudre les équations, puis à comparer des résultats expérimentaux aux résultats de la simulation pour valider les choix et hypothèses associés à ce modèle.

Chapitre 2

Caractérisation des matériaux

Afin de valider l'ensemble des modèles théoriques développés dans cette thèse, nous avons choisi deux polystyrènes de masses molaires différentes. Ce choix est justifié par l'utilisation de matériaux modèles qui peuvent être utilisés en nanoimpression thermique. Les deux polystyrènes sont fournis par Sigma-Aldrich avec des masses molaires de 35 et 280 kg/mol et notés respectivement PS35 et PS280 dans la suite. Ce chapitre est consacré aux propriétés mécaniques et aux propriétés d'énergie de surface de ces matériaux et s'articule de la manière suivante : dans une première partie, nous justifierons l'utilisation de mesures faites à l'échelle macroscopique pour caractériser le comportement des films minces. Dans une seconde partie sont présentés les paramètres mécaniques mesurés et la méthode de mesure du comportement. L'appareil de caractérisation mécanique et les résultats expérimentaux font l'objet de la troisième partie. La quatrième partie, qui est transverse pour tous les matériaux, présente les mesures d'énergie de surface. Notre démarche est illustrée à partir des données du PS280.

2.1 Caractérisation macroscopique et microscopique des polymères

La caractérisation mécanique des matériaux permet d'établir les relations entre les déformations du matériau et les contraintes générées par ces déformations, c'est-à-dire le comportement du matériau, en appliquant séparément des modes de déformation simples à un échantillon (traction/compression, torsion, cisaillement, flexion).

À l'échelle macroscopique le comportement du matériau est supposé être indépendant de la taille du système. Cette hypothèse n'est pas nécessairement vérifiée lorsque les dimensions de l'objet étudié sont proches des éléments qui le composent. Dans ce cas on peut observer un effet de confinement. Pour mettre en évidence ce phénomène de confinement sur des films minces, deux expériences différentes peuvent être menées.

La première consiste à observer l'effet de la tension de surface et du mouillage sur la forme de la surface libre, comme Masson et Green [21] qui suivent la vitesse de croissance de trous à la surface de films minces, Bodiguel et Fretigny [22] qui mesurent la vitesse de démouillage de films de polystyrène, ou encore Leveder [23] qui étudie la vitesse d'effacement de motifs nanoimprimés dans des films minces. Tous constatent une dépendance de la viscosité à l'épaisseur du film lorsque celle-ci est inférieure à une épaisseur critique qui correspond à 3 [22] ou 15 [23] fois le rayon de giration des polymères étudiés.

La seconde expérience consiste à indenter un film plat avec une pointe dont la géométrie est connue et à mesurer la vitesse, le déplacement et la force exercée pour en déduire le comportement. Cette expérience a été réalisée par Rowland et al. [24] sur du polystyrène pour des températures comprises entre 20 et 125°C. Les auteurs arrivent aux mêmes conclusions que dans les expériences précédentes. Cette dépendance à l'épaisseur n'est pas un résultat bien établi puisque la méthode de calcul de la viscosité suppose un comportement newtonien, c'est-à-dire une viscosité constante. Cependant cette viscosité peut diminuer localement si les vitesses de déformation sont trop importantes, vitesses de déformation qui peuvent être très différentes au sein de l'échantillon. La viscosité mesurée serait alors une viscosité moyenne qui dépendrait de l'écoulement et ainsi de la géométrie du problème. La dépendance peut donc ne pas être directement liée à l'épaisseur du film mais plutôt à une propriété du matériau, résultat qui ne peut être perçu dans le modèle newtonien.

Cette dépendance du comportement à l'épaisseur est aussi constatée pour la température de transition vitreuse T_g. Keddie et al. [25] puis Forrest et Dalnoki-Veress [26] mesurent la température de transition vitreuse par ellipsométrie et constatent qu'elle diminue avec l'épaisseur du film. Néanmoins cette dépendance ne dépend pas de la masse molaire du polystyrène, contrairement aux résultats annoncés par [21], [22] et [23]. Keddie et al. [25] trouvent une épaisseur critique inférieure à environ 40 nm pour trois polystyrènes de masses molaires supérieures à 120 kg/mol. La diminution de la température de transition vitreuse équivaudrait alors à une augmentation de la température de l'expérience, ce qui provoquerait cet effet apparent de fluidification ou d'assouplissement du matériau. Néanmoins Alcoutlabi et McKenna [27] rappellent qu'il est difficile de montrer rigoureusement le parallèle entre les variations de la température de transition vitreuse et le changement de comportement. Une raison étant que la température de transition vitreuse dépend de la technique de mesure. Une deuxième raison est celle évoquée plus haut qui est la pertinence de la méthode de calcul de la viscosité.

En premier lieu nous souhaitons comprendre comment interagissent le moule et le polymère en vue de déterminer la vitesse d'impression d'un motif. Nous allons donc nous affranchir des difficultés supplémentaires induites par ce changement de comportement. Nous supposons que les résultats de Keddie et al. [25] peuvent être étendus au PS35 et nous n'étudions que des films d'épaisseur supérieure à 40 nm. Cette limite nous permet de nous affranchir des variations éventuelles de la température de transition vitreuse. Pour la dépendance à l'épaisseur on évalue les épaisseurs critiques en fonction des rayons de giration. Les rayons de giration de nos polymères sont de 5,4 et 13 nm d'après King et al. [28]. Ces rayons nous permettent de calculer les épaisseurs critiques qui valent respectivement 16 et 46 nm pour les PS35 et le PS280 en appliquant le facteur de Bodiguel et Fretigny [22], ou 81 et 195 nm en appliquant le facteur 15 de Leveder [23]. Les différentes épaisseurs calculées ici seront utilisées à titre de comparaison dans le chapitre 6 lors de la validation expérimentale de nos modèles. Au-dessus de ces valeurs l'effet de confinement sera négligé. Nos matériaux seront donc caractérisés par des moyens conventionnels, type rhéomètre à plateaux parallèles, pour obtenir des caractéristiques macroscopiques. Les parties suivantes présentent le protocole et les mesures réalisées.

2.2 Mesure de la viscosité en couche épaisse

Le comportement des polymères peut dépendre de la température, de la déformation et de la vitesse de déformation du matériau. On s'intéresse dans notre cas uniquement au com-

portement à des températures supérieures à la température de transition vitreuse T_g. À ces températures le polymère se comporte rigoureusement comme un fluide viscoélastique, c'est-à-dire que les contraintes dépendent des vitesses de déformation, comme pour un fluide visqueux, mais également des déformations.

Dans le contexte de la nanoimpression ce comportement complexe à mettre en œuvre peut être simplifié en un comportement de fluide visqueux linéaire ou non-linéaire en considérant les conditions expérimentales et les propriétés des matériaux. Ces simplifications, qui vont de pair avec des limitations, permettent de décrire l'écoulement de polymère en nanoimpression [19, 20]. Mais quelles sont ces limitations ? Le comportement visqueux linéaire est-il suffisant pour décrire les écoulements pendant le procédé ou est-il nécessaire de complexifier les modèles en se rapprochant d'un comportement viscoélastique ? Le passage d'un comportement viscoélastique à un comportement visqueux est-il justifié ? Dans cette partie nous allons apporter des éléments de réponse à ces questions en présentant tour à tour les différences fondamentales entre les deux approches viscoélastique et visqueuse, le principe empirique de Cox-Merz qui permet de faire une jonction entre ces deux approches, la limite du comportement newtonien, le comportement retenu dans le cadre de cette thèse et le moyen de caractérisation utilisé.

2.2.1 Viscosité et viscoélasticité

La viscosité et la viscoélasticité sont deux comportements fondamentaux a priori distincts et usuellement caractérisés par des méthodes bien différentes. La viscosité s'étudie en régime stationnaire alors que la viscoélasticité fait l'objet d'études dynamiques. Dans cette partie qui présente des résultats généraux, nous parlerons de fluide plutôt que de polymère pour avoir une vision d'ensemble. Nous reviendrons au cas particulier des polymères dans la partie suivante.

Dans le cas des fluides visqueux la viscosité η, exprimée en Pa.s, est définie comme étant la relation entre les contraintes en cisaillement, représentées par le déviateur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}^D$, et les vitesses de déformations associées $\mathbf{D}^D$, et qui s'écrit :

$$\boldsymbol{\sigma}^D = 2\eta \mathbf{D}^D \,. \tag{2.1}$$

Par exemple le miel à température ambiante peut être considéré comme un fluide visqueux, avec une viscosité d'environ 10 Pa.s, soit 10 000 fois plus élevée que celle de l'eau. Sous l'action de la gravité le miel qui a une viscosité plus importante s'écoulera alors moins vite que l'eau. Dans le cas d'un fluide non-newtonien, cette viscosité peut dépendre du taux de cisaillement du matériau, et l'on distingue :

- les fluides rhéofluidifiants où la viscosité diminue avec le taux de cisaillement qui sera le cas de nos polymères,
- les fluides rhéoépaississants où la viscosité augmente avec le taux de cisaillement, et
- les fluides viscoplastiques de Bingham [29] qui deviennent visqueux uniquement à partir d'une contrainte seuil comme le dentifrice ou la mayonnaise.

Cette viscosité se mesure en règle générale avec des essais quasi-statiques. Via un écoulement Couette pour les faibles vitesses de déformation, où le polymère est placé entre un cylindre plein et un tube comme illustré sur la figure 2.1. En rhéométrie capillaire pour des vitesses plus importantes.

Le comportement viscoélastique se traduit par une relation entre les contraintes et l'histoire des déformations. Dans le cadre de la nanoimpression, ce comportement a été pris en compte par Kim et al. [30] pour déterminer les conditions d'impression d'un poly(methyl methacrylate),

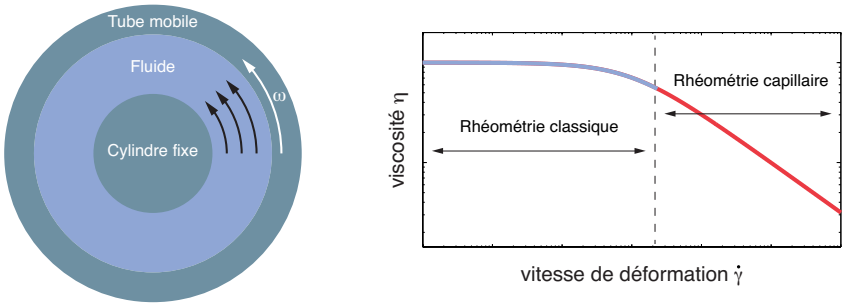


FIGURE 2.1 – Principe de mesure de la viscosité à faible vitesse de déformation d'un fluide avec un chargement stationnaire (écoulement de type Couette). La vitesse de déformation est imposée et le couple résistant est mesuré. En prenant en compte la géométrie des cylindres on peut alors remonter à la viscosité η du matériau. Les valeurs à haute vitesse de déformation sont généralement obtenue par rhéométrie capillaire.

ou par Schulz et al. [18] ou Scheer et al. [31] pour expliquer le gonflement observé sous les motifs à fond plat après démoulage. La figure 2.2, extraite des travaux de [31], illustre ce phénomène qui apparaît pour les motifs les plus larges, ici des rainures de 40 μm de large, 2.2c, et des carrés de 100 μm de côté, 2.2d. Ce phénomène est plus facilement observable pour des températures proches de la température de transition vitreuse et à pression élevée ($T_g + 30^\circ$ et 100 bar dans cet exemple). L'auteur interprète le gonflement comme étant de la relaxation de contrainte dans les zones où l'écoulement est faible, au centre des motifs.

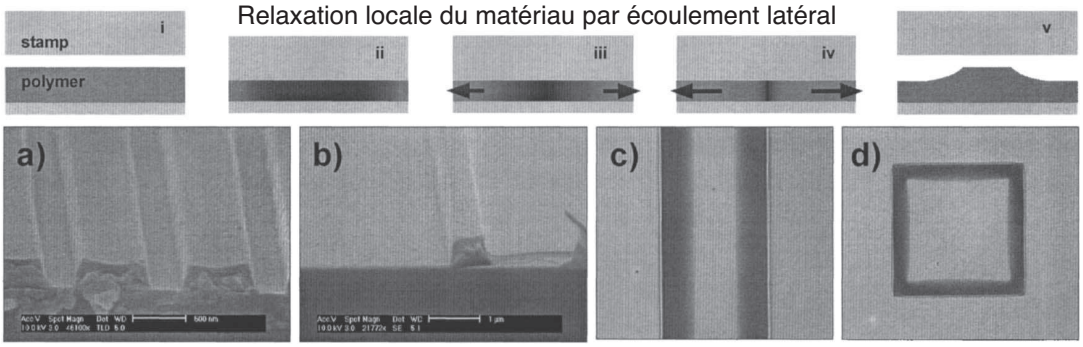


FIGURE 2.2 – Extrait des travaux de Scheer et al. [31]. Effet de la géométrie des motifs sur les impressions en remplissage partiel à basse température à 130°C, 100 bar pendant 10 s dans un film d'épaisseur 130 nm pour un polystyrène de masse molaire de 350 kg/mol. Les plus petites rainures de 250 nm (a) et 5 μm (b) sont bien imprimées et les géométries plus larges comme les rainures de 40 μm (c) et un carré de 100 μm de côté (d) provoquent des effets de gonflement. Les illustrations du haut donnent une idée de la formation des profils observés : dans la phase initiale de l'impression le polymère est déformé par l'enfoncement du moule (ii), et des zones de fortes contraintes sont crées (zones sombres). Pendant l'impression les contraintes se relaxent par l'écoulement de matière vers l'extérieur (iii, iv). Dans le cas où les contraintes ne sont pas totalement relaxées, la relaxation aura lieu une fois le moule retiré avec un effet de gonflement.

En pratique les propriétés viscoélastiques sont déterminées à partir de sollicitations sinusoïdales (grâce à un essai de torsion par exemple) en déterminant les deux grandeurs G' et G'' qui constituent le module complexe :

$$\hat{G}(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \tag{2.2}$$

G' est appelé le module de conservation et G'' le module de perte. Ils ne dépendent que de la pulsation ω de la sollicitation dans le cas des petites perturbations. Ces modules sont déterminés en mesurant le rapport des amplitudes et le déphasage entre les contraintes et les déformations comme illustré sur la figure 2.3. G' traduit la capacité du matériau à stocker temporairement de l'énergie et G'' sa capacité à la dissiper. On note ici que nous mesurons deux grandeurs qui se réfèrent à une unique fonction $G(t)$ qui lie dans le domaine temporel les contraintes et les déformations et qui dépend uniquement du temps. Théoriquement les modules de conservation et de perte contiennent les mêmes informations, mais en pratique les mesures se faisant sur une plage restreinte de pulsation, les deux courbes G' et G'' sont nécessaires pour reconstruire $G(t)$.

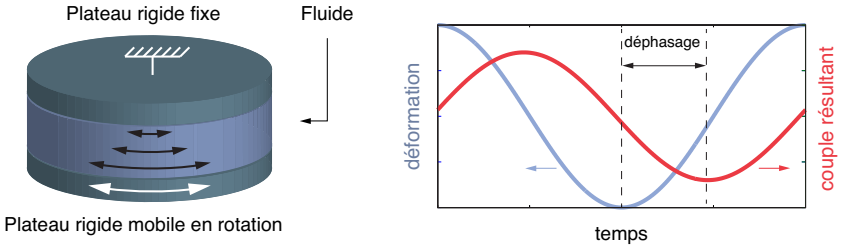


FIGURE 2.3 – Principe de mesure des propriétés viscoélastiques d'un fluide par un essai de torsion avec une sollicitation sinusoïdale. L'histoire de la déformation (sinusoïdale) est imposée et la contrainte est mesurée. Le rapport d'amplitude et le déphasage entre la contrainte et la déformation donnent les modules de conservation G' et de perte G''.

En exploitant la linéarité des équations dans le cadre des petites déformations, une viscosité complexe $\hat{\eta}$ reliant les contraintes et les vitesses de déformation peut être définie :

$$\hat{\eta} = \hat{G}/(i\omega) = \eta' - i\eta'', \text{ soit : } \eta' = \frac{G''}{\omega} \qquad \eta'' = \frac{G'}{\omega}\,. \tag{2.3}$$

Cette viscosité est déduite des mesures de $\hat{G}$, dépend de la pulsation ω et appartient à la théorie de la viscoélasticité linéaire.

Deux viscosités peuvent donc être définies, une pour les fluides visqueux en grandes déformations monotones et l'autre pour les fluides viscoélastiques en petites déformations cycliques. Expérimentalement on remarque qu'il est possible de lier ces deux viscosités bien que fondamentalement différentes par les approches théoriques, par les méthodes de caractérisation et par les mécanismes de déformation mis en jeu. Ce lien est naturellement fait lorsque le polymère est sollicité à très faible vitesse de déformation (inférieure à 0,08 s^{-1} pour le PS280 à 150°C par exemple) car il se comporte comme un fluide visqueux newtonien avec une viscosité η' constante [19, 20] et une viscosité η'' négligeable devant η'.

Pour des vitesses de déformation plus importantes ce lien, moins évident, existe. Il est basé sur des observations expérimentales nous permettant de choisir un comportement intermédiaire entre le comportement de fluide visqueux linéaire et le comportement de fluide viscoélastique. La partie suivante présente cette passerelle entre les deux théories.

2.2.2 Le principe de Cox-Merz

Si les deux viscosités η et $\hat{\eta}$ relèvent d'approches différentes, les résultats expérimentaux montrent qu'il est possible dans certains cas de les déduire l'une de l'autre. Cox et Merz [32] établissent en 1958 cette passerelle de façon empirique. Ce principe appelé "principe de Cox-Merz", lie la viscosité η en régime établi fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ au module de la viscosité complexe $|\hat{\eta}|$ fonction de la pulsation ω, par la relation :

$$|\hat{\eta}|(\omega) = \eta(\dot{\gamma})\big|_{\dot{\gamma}=\omega}\,. \tag{2.4}$$

L'égalité $\dot{\gamma} = \omega$ est surprenante, puisque la mesure de η se fait à vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ constante, alors que celle de $|\hat{\eta}|$ se fait avec une vitesse de déformation cyclique, qui peut dépendre de l'amplitude ε_0 de la déformation cyclique imposée à l'échantillon en grandes déformations, dépendance manifestement absente du principe de Cox-Merz. Ce principe, illustré sur la figure 2.4 pour le PS280 à 150°C, a été appliqué à du polystyrène [32, 33], du poly(alcool vinylique) [34] et à une large variété de polyoléfines par Wang et Knox [35] avec différents types d'équipements. Les auteurs montrent alors que la correspondance est bonne pour des faibles taux de cisaillement et qu'une légère déviation [34] apparaît pour les hautes fréquences et forts taux de cisaillement, la viscosité $|\hat{\eta}|$ chutant plus rapidement que la viscosité η pour des polymères rhéofluidifiants, toujours en supposant la relation $\dot{\gamma} = \omega$. Enfin cette règle reste restrictive et ne s'applique pas à tous les polymères comme certains copolymères [36] ou polymères fondus à deux phases [37] où il n'est pas possible de faire une correspondance.

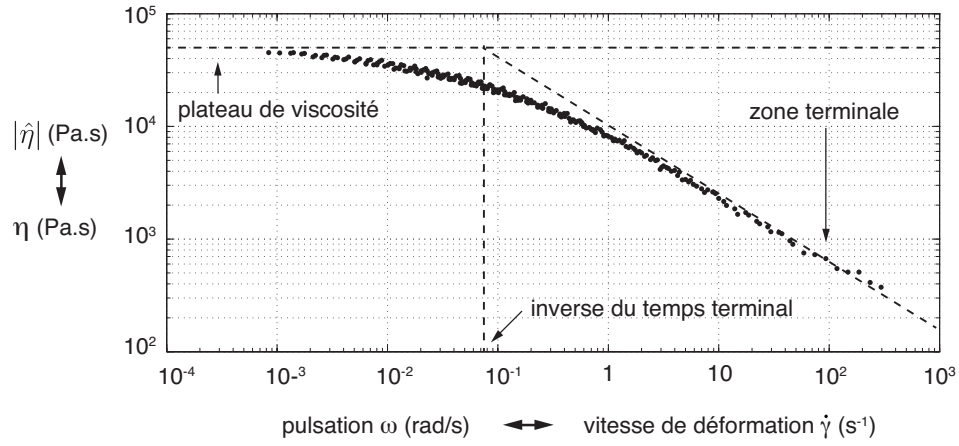


FIGURE 2.4 – Mesure du module de la viscosité complexe pour le PS280 à 150°C en fonction de la pulsation et illustration du principe de Cox-Merz par le changement de variable. Les asymptotes ainsi que la transition entre les deux régimes asymptotiques sont représentées en pointillés.

Sur la figure 2.4, qui représente une mesure de la viscosité dynamique du PS280 à 150°C, on voit que pour des faibles pulsations la viscosité tend vers une valeur constante (le plateau de viscosité). Cette zone correspond au régime où les effets élastiques du matériau sont négligeables (peu d'énergie est stockée dans le matériau) et l'existence du plateau permet de justifier l'utilisation du comportement visqueux newtonien dans les modèles simples. On note η_0 cette viscosité. Cette viscosité, selon le principe de Cox-Merz, correspond à la viscosité statique mesurée à faible vitesse de déformation. Pour des pulsations supérieures à la transition

marquée par la ligne verticale en pointillés sur la figure 2.4, où le module de la viscosité complexe admet une asymptote oblique, l'égalité (2.4) s'applique encore. Dans cette zone, appelée zone terminale, les effets élastiques ne sont plus négligeables et les mécanismes de mouvement des macromolécules sont plus complexes. Ferry [38] explique que la transition entre ces deux régimes est marquée par le temps terminal de relaxation t_r qui correspond au temps nécessaire pour faire disparaitre les contraintes dans le matériau pendant un recuit. Il explique également qu'au delà de cette transition la correspondance n'est pas évidente d'un point de vue théorique puisque les mécanismes mis en jeu en petites déformations (pour mesurer la viscoélasticité linéaire) et en grandes transformations monotones (mesure de la viscosité en régime établi) sont bien distincts. Il rajoute enfin que la justification théorique est d'autant plus difficile que les pulsations sont élevées.

Le polystyrène fait partie des polymères pour lesquels le principe de Cox-Merz s'applique d'après la littérature. Nous allons donc l'exploiter pour considérer nos polymères comme des fluides visqueux non-linéaires et omettre l'influence des déformations. On sacrifie ici la prise en compte de l'énergie stockée dans le matériau que l'on suppose faible. Les observations de Schulz et al. [18] et Scheer et al. [31] montrent déjà que pour des températures proches de la température de transition vitreuse, des pressions élevées et des géométries relativement larges (>40 μm) cette hypothèse n'est pas vérifiée puisque l'on observe de la relaxation. Les géométries et les pressions utilisées dans cette thèse étant plus petites et plus faibles que dans les travaux de Schulz et al. [18], cette hypothèse n'est pas automatiquement invalidée et doit être vérifiée à l'aide de comparaisons entre les simulations et les résultats expérimentaux (cf. chapitre 6). Contrairement aux modèles visqueux linéaires pour lesquels cette hypothèse est également faite, nous allons un peu plus loin avec la prise en compte de la non-linéarité de la viscosité. Pour mesurer cette viscosité notre démarche consiste alors à caractériser le matériau comme un fluide viscoélastique sur un rhéomètre à plateaux parallèles pour des petites déformations et à appliquer le principe de Cox-Merz pour avoir une courbe de viscosité en fonction de la vitesse de déformation.

2.2.3 La rhéofluidification en nanoimpression

On montre, dans notre article sur le domaine de validité des modèles linéaires [39], que les conditions expérimentales usuellement rencontrées en nanoimpression thermique imposent le plus souvent de prendre en compte la rhéofluidification. Ce résultat n'est pas trivial puisqu'il dépend de la géométrie, de la pression moyenne d'impression et du temps terminal t_r du polymère qui marque la transition entre les deux régimes linéaire et non-linéaire. Ce résultat permet également de savoir si le comportement newtonien suffit à décrire le comportement de nos matériaux, ce qui simplifie grandement le calcul des efforts et permet de ne pas traiter un problème non-linéaire.

Pour montrer que la rhéofluidification peut avoir lieu lors d'une impression, un comportement newtonien est considéré, une impression avec une géométrie donnée est simulée et une vérification est faite afin de savoir si la plus grande vitesse de déformation calculée reste inférieure à l'inverse du temps terminal de relaxation t_r. On note cet inverse $\dot{\gamma}_0$ qui sera la vitesse de déformation critique, transition entre le plateau de viscosité et la partie terminale. La géométrie étudiée est celle présentée sur la figure 2.5, où l'on considère uniquement la configuration initiale h_0 du polymère pour présenter la méthode. Les motifs sont supposés être périodiques de période W avec une largeur L pour un motif élémentaire initialement en contact

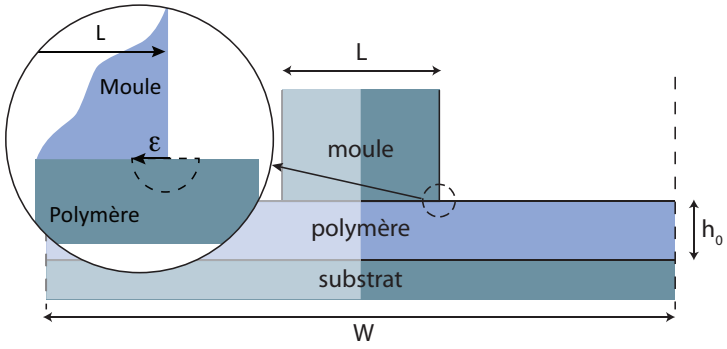


FIGURE 2.5 – Géométrie utilisée pour la détermination de la limite de validité du comportement visqueux linéaire pour la nanoimpression thermique, avec W la période du motif, L sa largeur et h_0 l'épaisseur initiale de polymère. ε définit une zone critique au bord du motif où les non-linéarités peuvent se manifester.

avec le polymère et ayant une vitesse d'impression v_d. On note $\dot{\gamma}_{eq} = \sqrt{2\mathbf{D}:\mathbf{D}}$ la vitesse de déformation équivalente. Comme le problème est linéaire, on définit une longueur de référence, par exemple L, et on montre que la vitesse de déformation maximale est proportionnelle à la vitesse d'impression v_d des motifs et à une fonction Λ qui dépend uniquement des rapports de forme, et l'on a :

$$\dot{\gamma}_{eq}^{max} = \frac{v_d}{L}.\Lambda\left(\frac{h_0}{L}, \frac{W}{L}\right) . \tag{2.5}$$

Cette relation montre que pour la même géométrie, mais à deux échelles différentes, et avec deux vitesses d'impressions dont le rapport est égale au rapport d'échelle, la vitesse de déformation est inchangées dans le matériau. La linéarité permet également de montrer que cette vitesse est proportionnelle à la pression moyenne $\bar{p}$ appliquée sur le motif et inversement proportionnelle à la viscosité. Dans ce cas, toujours avec L comme longueur de référence, on peut écrire :

$$v_d = L\frac{\bar{p}}{\eta_0}.\Phi\left(\frac{h_0}{L}, \frac{W}{L}\right) . \tag{2.6}$$

Λ and Φ sont ainsi deux fonctions inconnues dépendant des rapports de forme du problème. D'après les observations faites précédemment, le critère qui s'applique pour prétendre que le comportement reste linéaire est :

$$\dot{\gamma}_{eq}^{max} < \dot{\gamma}_0 . \tag{2.7}$$

Ce critère ne peut pas être utilisé puisque pour estimer $\dot{\gamma}_{eq}^{max}$ il est nécessaire de connaître la vitesse d'impression, paramètre difficilement mesurable en pratique. On reformule donc cette inégalité avec l'expression de la vitesse et l'on trouve :

$$\dot{\gamma}_{eq}^{max} = \dot{\gamma}_{ref}.[\Lambda \times \Phi]\left(\frac{h_0}{L}, \frac{W}{L}\right) < \dot{\gamma}_0 \Leftrightarrow [\Lambda \times \Phi]\left(\frac{h_0}{L}, \frac{W}{L}\right) < \frac{\dot{\gamma}_0}{\dot{\gamma}_{ref}} \tag{2.8}$$

où $\dot{\gamma}_{ref} = \bar{p}/\eta_0$ est une vitesse de déformation de référence définie uniquement à partir des paramètres du matériau et des conditions d'impression.

Pour calculer la fonction $\Lambda \times \Phi$ on utilise un outil de simulation (présenté dans les chapitres suivants) qui nous permet de calculer $\dot{\gamma}_{eq}^{max}$ et $\bar{p}$ pour plusieurs épaisseurs initiales. Pour le

calcul de $\dot{\gamma}_{eq}^{max}$ on se donne une zone d'exclusion qui est un demi-disque de diamètre ε présenté sur la figure 2.5. Il se situe sous le coin du motif où les effets non linéaires peuvent apparaître et il permet de quantifier la proportion de polymère qui rhéofluidifie par rapport à la largeur du motif.

En multipliant $\dot{\gamma}_{eq}^{max}$ par la viscosité et en divisant par $\bar{p}$, on obtient alors la courbe de la figure 2.6. Si la courbe est au-dessus de la ligne horizontale d'ordonnée $\dot{\gamma}_0\eta_0/\bar{p}$ alors le polymère rhéofluidifie, et inversement. Sur cet exemple on considère les propriétés du PS280 à 165°C, avec une viscosité égale à $1{,}2 \times 10^4$ Pa.s, la vitesse critique égale à 2,7 s^{-1} et la pression moyenne à 0,8 bar. On voit que pour un motif et un film tels que $h_0/L = 2$ (point A), 4 % du polymère juste sous le motif rhéofluidifie. Si $h_0/L > 2$ alors le polymère ne rhéofluidifie pas et il a globalement un comportement newtonien. Le même raisonnement peut être appliqué au point C, mais cette fois-ci le comportement newtonien est obtenu pour $h_0/L < 0{,}95$. Entre ces deux points, plus la courbe s'éloigne de la ligne horizontale, plus le polymère est susceptible de rhéofluidifier, avec un maximum atteint au point B.

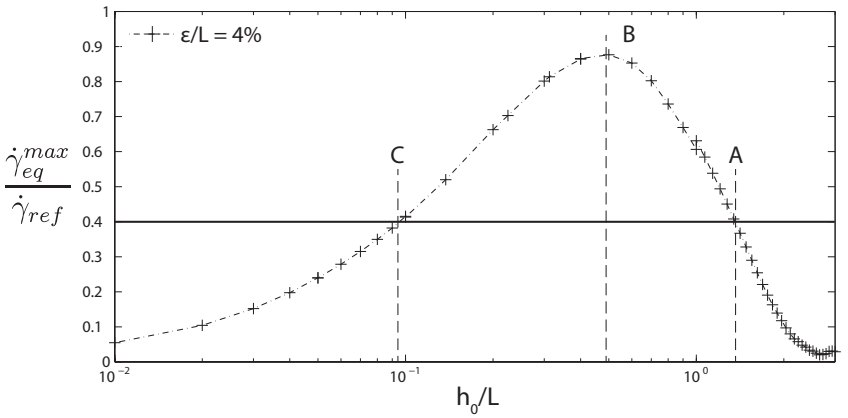


FIGURE 2.6 – Domaine de validité du comportement visqueux linéaire en fonction de l'épaisseur initiale du film h_0 normalisée par la largeur du motif L, pour une période de motif $W = 4L$ et pour une taille de zone critique $\varepsilon/L = 4$ %. La ligne horizontale est déterminée par la pression moyenne d'impression et les paramètres matériau.

Ce type de courbe nous permet d'avoir un critère simple pour justifier l'utilisation du modèle newtonien. La difficulté est d'avoir les moyens de la construire. Le choix de la zone critique reste arbitraire, mais cette dernière pourrait être choisie en fonction de l'influence de la rhéofluidification sur la puissance dissipée entre le cas linéaire et le cas non-linéaire, ce qui nécessite d'avoir la solution en non-linéaire.

En pratique, les pression d'impression sont beaucoup plus importantes que dans l'exemple proposé (entre 5 et 50 bars), ce qui a pour effet d'abaisser la limite horizontale. Comme les géométries étudiées se situent pour la plupart dans la zone entre le point A et le point C nous en déduisons que la prise en compte du comportement non-linéaire s'impose et qu'il est nécessaire de caractériser notre matériau au-delà du plateau de viscosité.

2.3 Caractérisation sur le rhéomètre à plateaux parallèles

La caractérisation de nos polystyrènes se fait sur un rhéomètre à plateaux parallèles qui nous permettra d'obtenir le comportement viscoélastique de nos matériaux en petites déformations.

Dans un premier temps nous présenterons le dispositif de mesure, puis nous utiliserons les notations de la viscoélasticité linéaire avec des grandeurs qui dépendent de ω et enfin nous présenterons la construction des courbes maîtresses avec la loi WLF. Une fois ces courbes obtenues, nous appliquerons le principe de Cox-Merz et utiliserons le modèle de Carreau-Yasuda pour avoir la loi de dépendance de la viscosité en fonction de la vitesse de déformation.

2.3.1 Montage et protocole expérimental

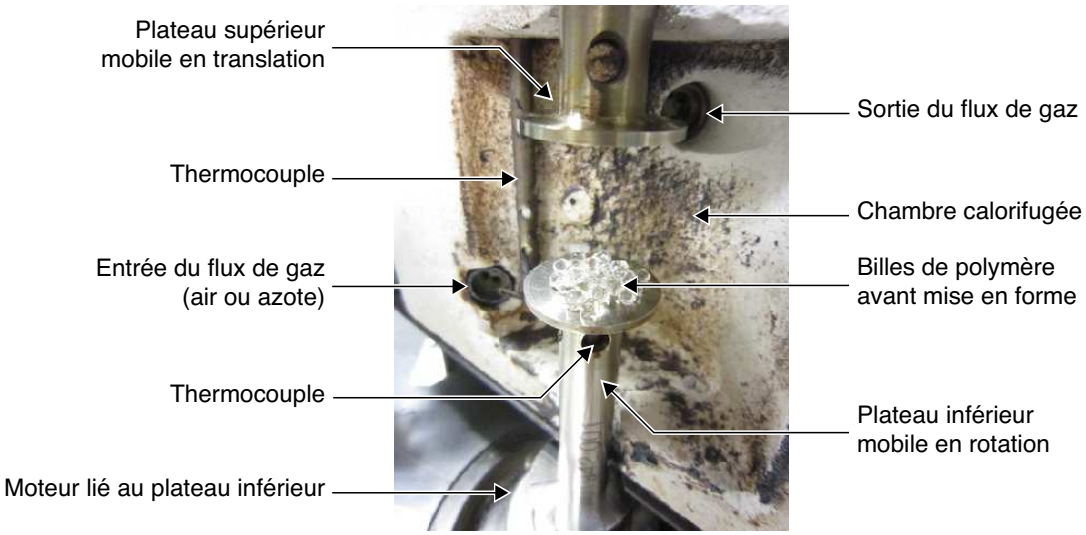


FIGURE 2.7 – Montage expérimental sur rhéomètre à plateaux parallèles pour la caractérisation des polymères en torsion.

Le dispositif expérimental, présenté sur la figure 2.7, est un rhéomètre à plateaux parallèles utilisé ici pour caractériser les polymères en torsion. La température de la chambre est régulée par un flux d'air et contrôlée grâce à trois thermocouples, deux situés sur l'entrée et la sortie du flux d'air et un en contact avec le plateau inférieur. Le plateau inférieur est mobile en rotation tandis que le plateau supérieur est mobile en translation. Les deux plateaux ont un diamètre de 25 mm. Le polymère se présente sous forme de pastilles d'environ 5 mm de diamètre, que l'on dépose sur le plateau inférieur avant de les chauffer au-dessus de la température de transition vitreuse et de les compacter en abaissant le plateau supérieur pour finalement former un disque de polymère homogène, de même largeur que les plateaux et d'épaisseur 1 mm. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le film ne contienne plus de bulles d'air.

Le plateau supérieur est laissé fixe pendant les essais, tandis que l'on impose un mouvement de rotation sinusoïdal au plateau inférieur, avec une amplitude et une pulsation qui seront respectivement liées à la déformation et à la vitesse de déformation maximales imposées au matériau. En mesurant le rapport des amplitudes et le déphasage entre le couple moteur appliqué à l'échantillon et la différence de position angulaire entre les deux plateaux, le rhéomètre

nous donne la valeur des grandeurs présentées dans la partie précédente :

- G' le module de conservation,
- G'' le module de perte, et
- $|\hat{\eta}|$ la norme de la viscosité complexe.

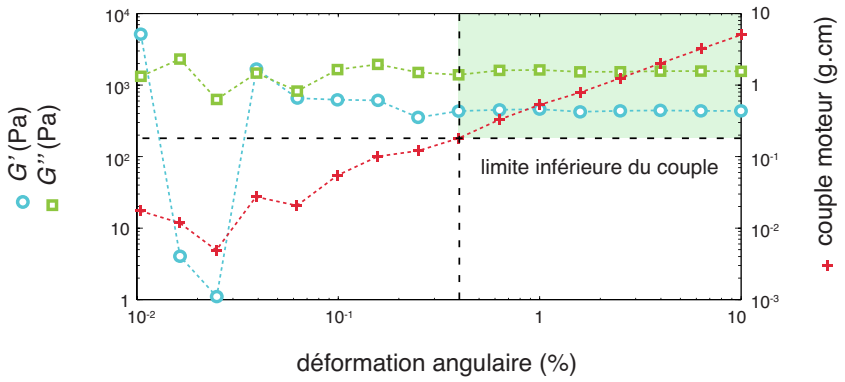


FIGURE 2.8 – Évolution du module de conservation G' (ronds), du module de perte G'' (carrés) et du couple moteur (croix) en fonction de la déformation ε (%) à $\omega = 0{,}5$ rad/s.

Lors des mesures nous devons régler quatre paramètres qui sont la distance inter-plateaux, l'amplitude de la déformation angulaire, la fréquence de sollicitation et la température de mesure.

La distance inter-plateaux est nécessaire au dépouillement des mesures. Comme expliqué dans le paragraphe précédent on souhaite avoir un film de 1 mm d'épaisseur. Cette distance doit être maintenue quelle que soit la température de mesure. Pour ce faire la dilatation de l'outil doit être prise en compte car elle peut faire varier la distance entre les plateaux d'une centaine de micromètres. Pour évaluer le coefficient de dilatation des outils on mesure la variation de distance entre les plateaux à deux températures différentes (ambiante et 100°C par exemple). Pour nos outils en acier on trouve un coefficient de 2,4 μm/°C.

L'amplitude ε de la déformée est fixe lors des essais et est déterminée à l'aide de deux critères :

- le couple moteur, qui augmente avec la déformée, doit être suffisamment élevé pour ne pas être dans le bruit de mesure, et
- le comportement linéaire ne doit pas dépendre de la déformation.

On réalise alors un essai de torsion alternée sur notre film, à température et pulsation constantes, et on s'intéresse à l'évolution des modules de conservation et de perte, et du couple moteur en fonction de la déformation. La figure 2.8 présente les courbes obtenues pour le PS280, à 200°C. Le couple devant être proportionnel à la déformation imposée (torsion simple), on voit que pour une déformation $\varepsilon < 0{,}3$ %, cette propriété n'est pas vérifiée car la limite du capteur de couple est atteinte. Au delà de 0,3 %, le couple se stabilise, et l'on voit que G' et G'' sont constants, ce qui montre qu'ils ne dépendent pas de la déformation ε. Dans le cas présenté, nous avons retenu une déformation de 1 % pour effectuer les mesures. Cette procédure est appliquée lorsque la température varie de façon importante (≈ 30°C).

Les mesures ne dépendent plus que de deux paramètres, la température T et la pulsation ω. Pour balayer les plages qui nous intéressent, nous fixons la température T_c de la chambre et faisons varier ω de 0,1 à 10 s^{-1}. On répète cette opération pour plusieurs températures. On obtient ainsi un ensemble de courbes comme présenté sur la figure 2.9 pour le PS280 qui sont des mesures à des températures fixées et sur une plage restreinte de pulsation. Nous souhaitons avoir ces courbes quelle que soit la température et sur une plage plus large, ce qui est possible en exploitant le principe d'équivalence temps-température présenté ci-après.

2.3.2 Équilavence temps-température

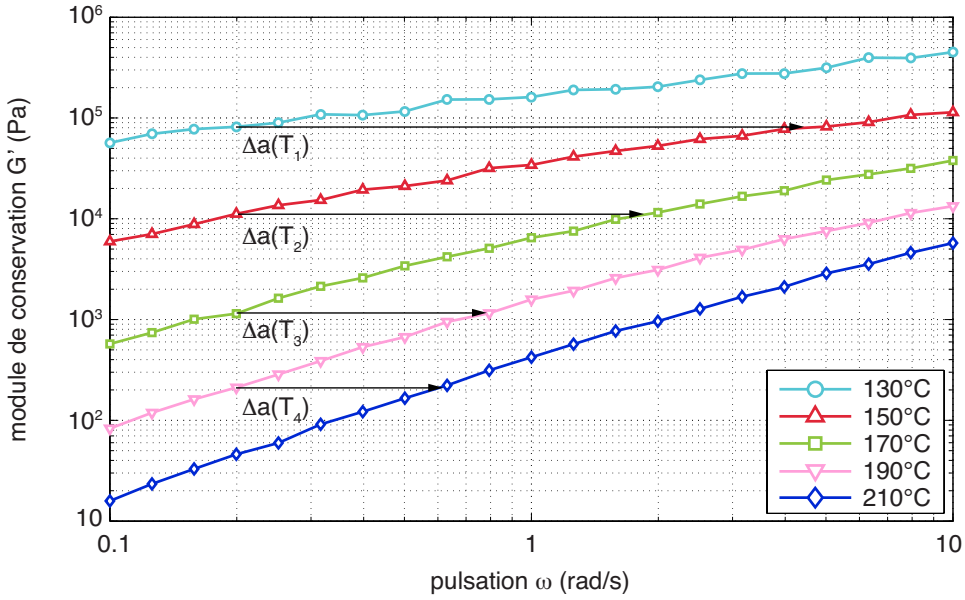


FIGURE 2.9 – PS280 - Évolution du module de conservation G' en fonction de la pulsation ω (rad/s) et illustration du principe de superposition des courbes par l'équivalence temps-température.

Le principe d'équivalence temps-température, illustré sur la figure 2.9, a été mis en évidence par Bischoff et al. [40] en remarquant que les courbes d'évolution des modules de conservation G' et de perte G'' obtenues à différentes températures étaient toutes similaires et pouvaient être regroupées en une seule et même courbe, dite courbe maîtresse, par un changement de variable fonction de la température. En particulier, au dessus de la température de transition vitreuse T_g, ce changement de variable est donné par une loi, notée $a(T)$, qui est une loi logarithmique empirique, dont plusieurs expressions ont été proposées comme la loi Vogel-Fulcher-Tammann et Hesse [41, 42, 43], puis la loi Fox-Flory [44], ou encore par Doolittle [45]. Toutes ces lois ont été unifiées par Williams, Landel et Ferry [46] sous le nom de loi WLF, la fonction associée au principe d'équivalence temps-température étant de la forme :

$$\log a(T) = -C_1 . \frac{T - T_s}{T - T_\infty} \tag{2.9}$$

où T_s est une température de référence choisie parmi les températures de mesure, C_1 un facteur

multiplicatif sans dimension dépendant de T_s et T_∞ une température ne dépendant que du matériau. À $T = T_\infty$, $a(T)$ tend vers l'infini et la viscosité est théoriquement infinie. En mesurant les distances entre les courbes expérimentales on est capable d'identifier les paramètres C_1 et T_∞ sachant que $a(T_s) = 1$ et ainsi d'obtenir obtenir la loi WLF pour chacun des matériaux.

Ce principe traduit le fait qu'augmenter la température lors d'un essai est équivalent à effectuer le même essai sans changer la température mais à une pulsation de sollicitation plus faible. D'un point de vue formel cela revient à dire que $\hat{G}$ à une température quelconque T se déduit de la courbe maîtresse $\hat{G}_s$ par le changement de variable suivant :

$$\hat{G}(\omega, T) = \hat{G}_s(a(T).\omega, T_s)\,. \tag{2.10}$$

Il vient alors un changement similaire pour $\hat{\eta}$:

$$\hat{\eta}(\omega, T) = \frac{\hat{G}(\omega, T)}{i\omega} = a(T).\frac{\hat{G}_s(a(T).\omega, T_s)}{i.a(T).\omega} = a(T).\hat{\eta}_s(a(T).\omega, T_s) \tag{2.11}$$

où l'on voit que la variation de la température influence également le module de $\hat{\eta}$, ce qui est illustré par les flèches obliques de la figure 2.10.

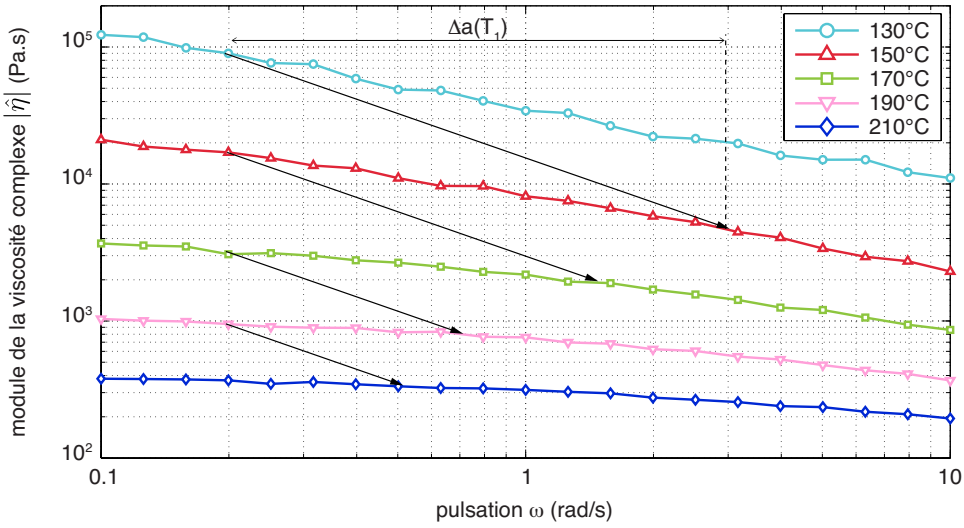


FIGURE 2.10 – PS280 - Évolution du module de la viscosité complexe en fonction de la pulsation ω (rad/s).

Pour déterminer les coefficients de la loi WLF on utilise les courbes de G' ou G'' puisqu'elles ne subissent qu'une translation par rapport à l'axe des abscisses. On choisit dans un premier temps une température de référence égale à $T_g + 50$, ce qui dans le cas général donne une formule valable pour -50°$< T - T_s <$50° d'après Williams et al. [46]. Pour simplifier on s'assure d'avoir une courbe de mesure à cette température. On mesure ensuite la distance moyenne entre chacune des autres courbes et cette dernière, ce qui nous donne la valeur de $a(T)$ à différentes températures. Comme la température de référence est fixée, le couple de paramètres (C_1, T_∞) qui interpole au mieux les courbes est unique [46]. Ce couple est déterminé pour chacun des matériaux.

La courbe maîtresse $|\hat{\eta}_s|$ de chaque matériau est alors construite en translatant toutes les courbes sur la courbe de référence. Pour obtenir le comportement à une autre température T_i il suffit de translater la courbe maîtresse de viscosité dans une représentation logarithmique d'une quantité $a(T_i)$ dans les deux directions avec une diminution du module et une augmentation de la transition pour une augmentation de la température. Il reste maintenant à établir la dépendance de la viscosité à la vitesse de déformation.

2.3.3 Caractéristiques mécaniques de nos matériaux

On applique la démarche présentée dans la partie 2.3.2 à l'ensemble des mesures faites sur nos deux polymères. La température de référence est prise égale à $T_g + 50^{\circ}$C, soit 150°C pour le PS280. Pour le PS35 des mesures de DSC ont montré que la T_g du polymère était sensiblement différente et située aux alentours de 60°C à cause de plastifiants présents dans le matériau. Nous avons quand même conservé le PS35 même s'il ne remplissait plus les conditions de polymère modèle puisque son comportement restait proche du comportement des autres polystyrènes. La courbe maîtresse du PS35 est donc construite avec la température de référence de 110°C. Les deux courbes sont présentées sur la figure 2.11.

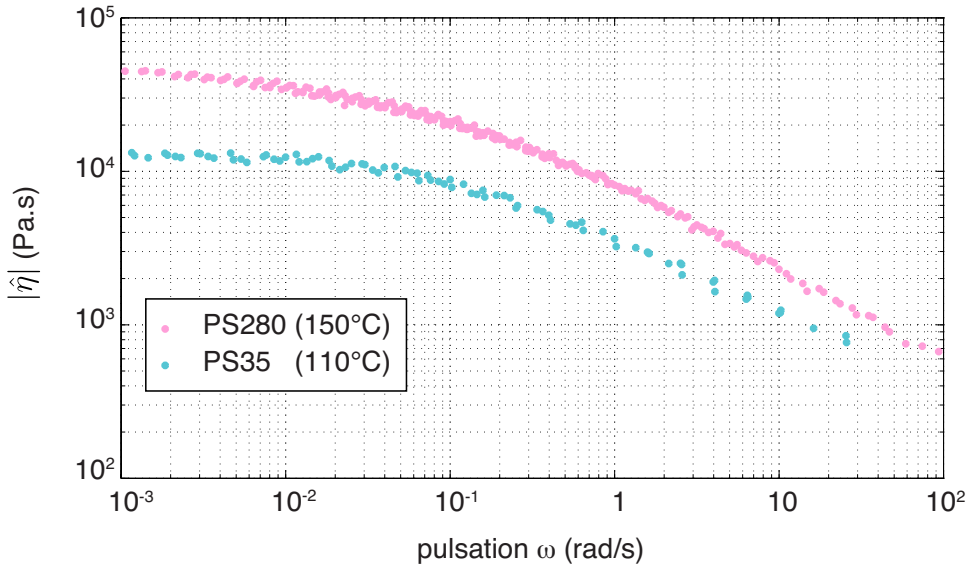


FIGURE 2.11 – Courbes maîtresse du PS280 à 150°C et du PS35 à 110°C en fonction de la pulsation ω (rad/s).

En appliquant le principe de Cox-Merz on peut considérer que ces courbes représentent l'évolution de la viscosité en régime établi en fonction de la vitesse de déformation. De plus, toutes ces courbes présentent la même allure. Un plateau de viscosité visible pour les faibles vitesses de déformation, une zone terminale représentée par une asymptote oblique pour les vitesses de déformation élevées et une zone de transition régulière entre ces deux zones. Nous ajustons ces courbes à l'aide du modèle de Carreau-Yasuda [47] qui permet de prendre en compte simultanément le plateau, la transition et la partie terminale. Cette loi s'exprime en

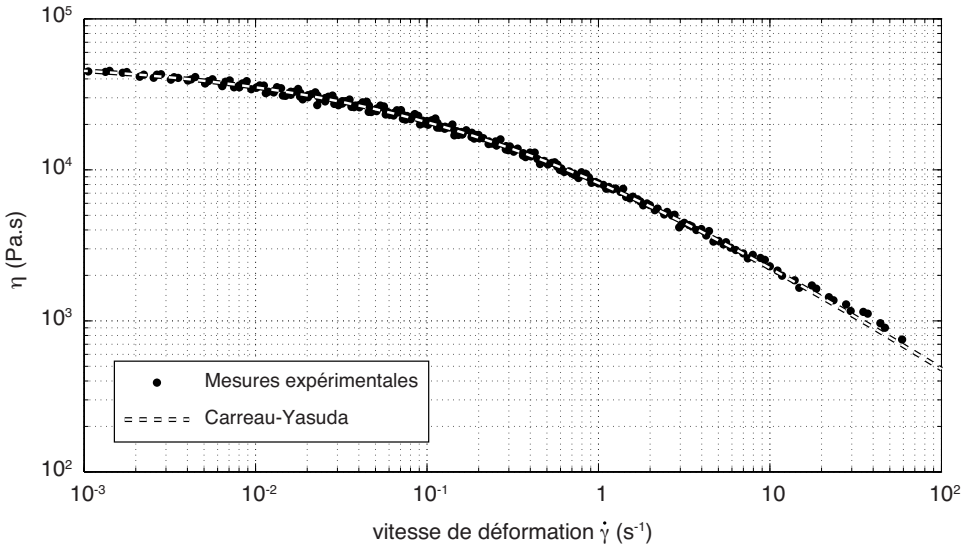


FIGURE 2.12 – Interpolation de la viscosité du PS280 à 150°C fonction de la vitesse de déformation avec le modèle de Carreau-Yasuda.

fonction de la vitesse de déformation :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{(1 + (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0)^k)^{\frac{1-n}{k}}} \tag{2.12}$$

où k est un paramètre d'ajustement pour la transition et n une constante qui détermine la pente de la courbe dans la zone terminale. Ces paramètres sont indépendants de la température. η_0 caractérise le plateau de viscosité et $\dot{\gamma}_0$ représente la vitesse de déformation critique où a lieu la transition. Ces deux derniers paramètres dépendent de la température à travers la loi WLF et s'expriment en fonction des paramètres η_s et $\dot{\gamma}_s$ à la température de référence :

$$\eta_0 = a(T)\eta_s \qquad \dot{\gamma}_0 = \dot{\gamma}_s/a(T) \tag{2.13}$$

En regroupant la loi WLF et le modèle de Carreau-Yasuda, nous sommes en mesure d'exprimer la viscosité en fonction de la vitesse de déformation, de la température et des constantes d'interpolation $C_1, T_\infty, \eta_s, \dot{\gamma}_s, k, n$, calculées à la température de référence $T_s = T_g + 50°\text{C}$. On obtient :

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \frac{a(T)\eta_s}{(1 + (a(T)\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_s})^k)^{\frac{1-n}{k}}}\,. \tag{2.14}$$

Les valeurs des différents paramètres pour chaque matériau sont présentées dans le tableau 2.1 et l'interpolation de la viscosité du PS280 à 150°C est présentée sur la figure 2.12.

2.4 Mesure de l'énergie de surface et angles de contact

Les mesures de la tension de surface dans l'air et de l'angle de contact statique du matériau posé sur un substrat sont présentées dans cette partie. Plusieurs méthodes existent pour mesurer

	T_s (°C)	C_1	T_∞ (°C)	η_s (kPa.s)	$\dot{\gamma}_s$ s^{-1}	k	n
PS35	110	7.82	3.40	12.8	0.061	1.01	0.55
PS280	150	5.23	58.9	53.9	0.23	0.42	0.25

TABLE 2.1 – Tableau des valeurs des coefficients pour l'interpolation des courbes de viscosité

la tension de surface comme la méthode de Wilhelmy. Cette méthode consiste à mesurer la force capillaire exercée par un fluide sur une lame ou un anneau partiellement plongé(e) dans le fluide. D'autres méthodes existent comme celle de la montée d'un fluide dans un tube capillaire (voir Adamson et Gast [48] pour une revue exhaustive). La méthode utilisée dans notre cas est celle de la goutte, posée et pendante, qui permet de déterminer la tension de surface et l'angle de mouillage de nos polymères.

Pour nos matériaux nous supposons ces paramètres indépendants de la température (Dee et Sauer [49] nous permettent de calculer une variation de 8 % seulement entre T_g et $T_g + 100$°C). La caractérisation se fait sur le Digidrop du PIMM, présenté sur la figure 2.13. Il est équipé d'une seringue dans laquelle le polymère à l'état solide est déposé et porté à température, d'une chambre dans laquelle se déroulent les mesures et d'une caméra permettant d'étudier la géométrie du polymère. Les différentes parties sont asservies en température à l'aide de trois thermocouples. Les mesures sont présentées ci-dessous.

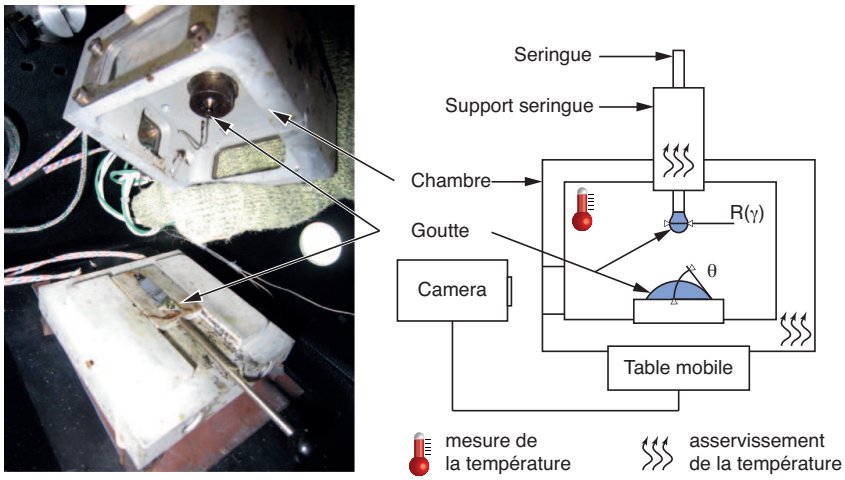


FIGURE 2.13 – Dispositif de mesure de l'énergie de surface par la méthode de la goutte pendante et de mesure de l'angle de contact sur un substrat.

2.4.1 Expérience de la goutte pendante

L'expérience de la goutte pendante consiste à suspendre une goutte de polymère dans l'air à une température donnée. À l'équilibre cette goutte n'est alors soumise qu'à son propre poids et à la tension de surface. En corrélant la géométrie de la goutte avec une forme analytique et connaissant la masse volumique et la densité du matériau, on peut évaluer le poids de la goutte et en déduire la valeur de la tension de surface. La géométrie visée dans notre cas est une goutte avec une partie basse sphérique rattachée à son support par un cou présentant un

point d'inflexion comme présenté sur la figure 2.14.

Dans le cas de notre dispositif, on introduit les pastilles de polymère dans la seringue dont la température est régulée au-dessus de la température de transition vitreuse. Puis on injecte progressivement du polymère dans la chambre pour former la goutte (figure 2.15). L'expérience consiste à injecter suffisamment de matériau pour avoir le point d'inflexion sans provoquer l'effondrement de la goutte.

Avec la seringue dont nous disposions, les gouttes formées avaient un diamètre d'environ 2,5 mm pour une longueur capillaire de 2 mm. Le poids était donc sensiblement prédominant ce qui rendait la stabilisation difficile. Explications : lorsque le polymère s'écoule même très lentement, les forces visqueuses s'ajoutent aux forces capillaires pour maintenir la goutte, ce qui fausse le calcul de la tension de surface. Pour des températures supérieures à $T_g + 80^{\circ}$C la stabilisation se voit facilement puisque la goutte s'effondre vite. Pour des températures comprises entre $T_g + 10$ et $T_g + 40^{\circ}$C la viscosité élevée ne permet pas de distinguer facilement une goutte stable d'une goutte qui s'écoule.

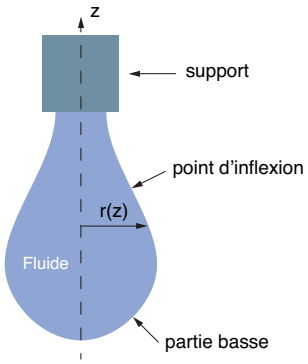


FIGURE 2.14 – Schéma de la goutte pendante et point d'inflexion pour la mesure de la tension de surface.

Dans la gamme de température restante, les mesures ont permis de calculer la tension de surface du PS35 avec une valeur moyenne $\gamma = 40 \pm 2$ mN/m. Le PS280 quant à lui était trop visqueux pour être injecté. Compte tenu de la faible dépendance de γ à la masse molaire nous extrapolons la valeur moyenne mesurée au PS280.

2.4.2 Mesure de l'angle de contact sur silicium

La mesure de l'angle de contact est effectuée avec la méthode de la goutte posée. Nous mesurons une valeur d'angle statique, qui nous le verrons dans le prochain chapitre sera suffisante pour décrire les effets de mouillage du polymère sur le substrat. L'angle est mesuré sur un substrat de silicium qui n'est pas traité par l'anti-adhésif et qui présente une couche d'oxyde natif et sur une plaque de silicium traitée par l'anti-adhésif des moules. Dans le premier cas on trouve un angle $\theta_{substrat} = 55^{\circ}$ et dans l'autre cas un angle $\theta_{moule} = 87^{\circ}$ comme le montre la figure 2.16. La mesure de ces angles de contact a été effectuée à différentes températures à titre de vérification, et aucune différence notable n'a été remarquée.

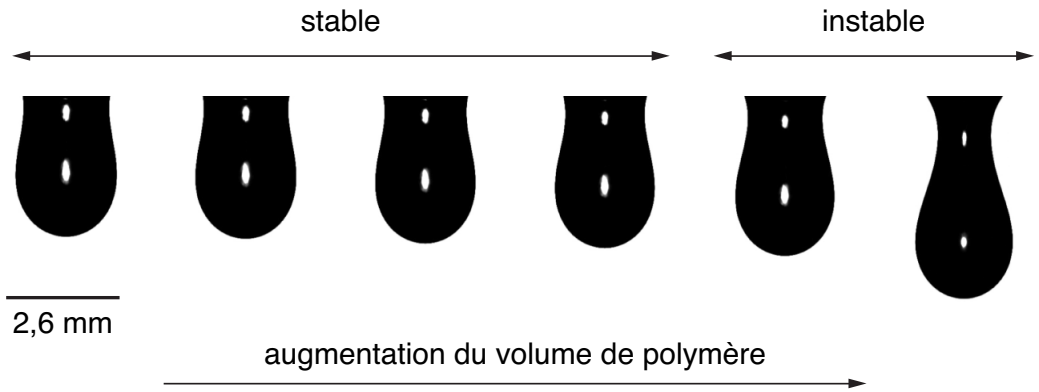


FIGURE 2.15 – Images de la goutte de polystyrène (PS35) formée pour un volume croissant de matériau, depuis l'état stable jusqu'à un état instable. La taille des gouttes formées est comparable à la longueur capillaire de notre matériau ($l_c \approx 2$ mm).

FIGURE 2.16 – Gouttes de polystyrène PS35 posées sur un substrat de silicium non traité (a) et traité (b) par un anti-adhésif à 140°C.

2.5 Conclusion

Deux polystyrènes de masses molaires différentes ont été caractérisés pour nous permettre de réaliser nos expériences. Nous avons montré qu'en fonction des conditions d'impression, ces polymères pouvaient être soit considérés comme des fluides visqueux newtonien, soit comme des fluides rhéofluidifiants. Le comportement newtonien facilite grandement la modélisation du procédé mais ne permet pas de rendre compte des effets de relaxation observés dans les impressions réalisées par Schulz et al. [18] et Scheer et al. [31]. Le comportement viscoélastique en grandes transformations étant compliqué à mettre en œuvre, nous avons choisi d'utiliser un comportement intermédiaire, négligeant l'élasticité du matériau, qui est purement visqueux mais avec une loi non-linéaire. Pour expliquer les différentes connexions entre ces comportements, la définition du comportement purement visqueux, celle de la viscoélasticité linéaire en petites déformations, et le principe de Cox-Merz ont été présentés.

Un rhéomètre à plateaux parallèles a permis de mesurer la viscosité des matériaux à différentes températures. Nous avons appliqué le principe d'équivalence temps-température pour construire des courbes maîtresses en fonction de la température. L'application du principe de Cox-Merz et l'ajustement des mesures avec le modèle de Carreau-Yasuda ont alors permis d'établir la loi de dépendance de la viscosité en fonction de la température et de la vitesse de déformation.

La mesure des énergies de surface grâce au dispositif de la goutte pendante a été effectuée, mais uniquement pour les polystyrènes de faible masse molaire à cause des limitations de l'appareil. La mesure de la tension de surface n'a pu être effectuée que sur une plage restreinte

de température, faute de pouvoir stabiliser correctement la goutte avec la seringue disponible. Les mesures étant peu sensibles à la température, nous avons extrapolé les résultats à l'ensemble des matériaux et considéré l'énergie de surface constante et égale à 40 mN/m. Enfin nous avons montré que l'angle de contact statique du polymère sur un substrat vierge était différent de celui montré sur substrat traité avec un anti-adhésif et que ces angles ne dépendaient pas de la température.

Chapitre 3

Modélisation des écoulements et résolution numérique

La modélisation de l'écoulements du polymère par la mécanique des milieux continus est une approche qui a été utilisée par de nombreux auteurs, comme par exemple Sirotkin et al. [19] en 2006 ou Taylor et al. [50] en 2009 pour simuler le procédé de nanoimpression, bien que les échelles considérées remettent naturellement cette hypothèse en question. Cette approche permet d'établir dans des cas simples des formules analytiques pour déterminer par exemple des paramètres d'impression (temps, pression), ou encore mesurer la viscosité des matériaux en couche mince par des méthodes inverses. En validant expérimentalement ces formules, Sirotkin et al. [19] et Taylor et al. [50] ont alors montré que la mécanique des milieux continus peut s'appliquer pour ce procédé, au moins pour des géométries simples type créneaux et des épaisseurs de films supérieures à la taille moyenne des macromolécules qui les composent.

Néanmoins, les modèles issus de la mécanique des milieux continus que l'on trouve dans la littérature pour la nanoimpression permettent d'étudier uniquement des situations particulières telles que le cas des films épais (pas d'influence du substrat), ou des motifs ayant une largeur L bien plus importante que l'épaisseur h du film à imprimer, et plus généralement des rapports h/L bien inférieurs à 0,1. En dehors de ces hypothèses les formules analytiques ne s'appliquent pas et d'autres méthodes de résolution doivent être envisagées. Pour aller plus loin et étudier des écoulements plus complexes nous devons résoudre numériquement les équations d'écoulement du polymère et ne pas faire d'hypothèse particulière sur la forme des champs de vitesse et de pression comme pour les solutions analytiques. Nous devons également prendre en compte les différentes forces qui s'appliquent au matériau (forces capillaires et solides extérieurs). C'est l'objet de ce chapitre qui représente la partie la plus technique de cette thèse et qui s'organise de la manière suivante : les principaux travaux utilisant les modèles discrets et continus pour modéliser le procédé de nanoimpression sont présentés dans une première partie. Les équations d'équilibre de la mécanique des milieux continus dans le contexte de la nanoimpression et la formulation variationnelle associée à cet équilibre sont présentées dans une deuxième partie, puis la méthode de discrétisation numérique que nous utilisons pour résoudre ces équations est présentée dans une troisième partie. Enfin le processus d'assemblage du système d'équations à résoudre pour la simulation du procédé est présenté dans une quatrième partie.

3.1 Les différents modèles pour la simulation de la nanoimpression

Le choix du modèle pour décrire l'écoulement est usuellement guidé par l'épaisseur des films à imprimer, par le rapport entre cette épaisseur h et la largeur des motifs L, et par la taille des macromolécules qui composent le matériau. Dans cette partie on se propose de faire un tour d'horizon des différentes approches qui ont été employées pour décrire le procédé de nanoimpression, pour des épaisseurs de plus en plus fines. Pour des raisons de simplicité, les résultats sont présentés suivant un plan de coupe et toutes les dimensions mentionnées sont dans ce plan.

3.1.1 Approche par la mécanique du contact

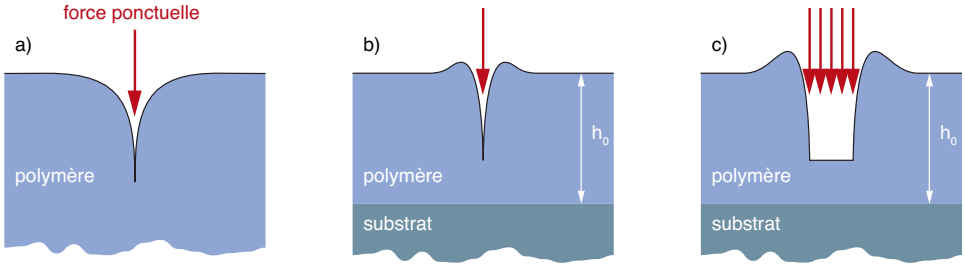


FIGURE 3.1 – Déformation très amplifiée de la surface libre d'un massif semi-infini élastique prévue par la théorie de la mécanique du contact dans le cadre des petites perturbations pour une épaisseur infinie (a) et une épaisseur finie h_0 (b) pour une charge ponctuelle, et pour une distribution continue (c).

Les motifs qui sont imprimés ont généralement une largeur de quelques micromètres, taille négligeable comparée à celle de la plaque de silicium (200 mm de diamètre). Cela permet ainsi de considérer la zone de contact entre le motif et le film comme réduite à un point, de voir le procédé d'impression comme un problème d'indentation, et d'utiliser les résultats de la mécanique du contact pour calculer la déformée de la surface libre. Cette approche permet d'étudier soit un film très épais sans influence du substrat (figure 3.1a), soit un film mince dont l'influence du substrat qui supporte le film se manifeste par un ressaut de part et d'autre de l'indenteur (figure 3.1b). L'équation de la déformée de la surface libre est obtenue dans le cadre des petites déformations soit avec la solution de Boussinesq [51, 52] pour un film épais, soit avec le potentiel de Papkovich-Neuber [53] pour un film d'épaisseur finie comme cela a été fait par par O'Sullivan et King [54]. Cette approche largement exploitée par Taylor et Boning [55] est même étendue aux motifs ayant une largeur non négligeable devant l'épaisseur du film en considérant une distribution continue d'efforts (figure 3.1c). Taylor et Boning [55] valident expérimentalement ce modèle pour des profondeurs imprimées négligeables devant l'épaisseur du film, condition associée à l'hypothèse des petites déformations du matériau. Cette méthode a l'avantage d'utiliser des fonctions noyau (issues des potentiels cités ci-dessus) qui permettent de prendre en compte un très grand nombre de motifs et de calculer la déformée très rapidement, aussi bien pour un comportement élastique que pour un comportement visqueux ou viscoélastique, ne laissant comme difficulté majeure que le calcul de la répartition de pression

entre moule et polymère.

Cependant cette méthode reste limitée puisqu'elle suppose que les déformations du matériau restent petites. Or, dans le cas d'un film de 200 nm devant être mis en forme par des motifs iso-denses de 150 nm de haut, cette hypothèse n'est plus vérifiée et Taylor [56] montre en effet qu'il n'est plus possible de corréler simplement les résultats théoriques et expérimentaux. Ainsi pour des déformations plus importantes d'autres approches doivent être considérées.

3.1.2 Application de la théorie de la lubrification aux couches minces

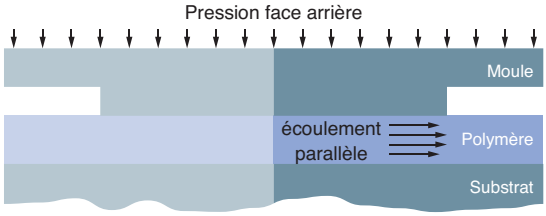


FIGURE 3.2 – Illustration des hypothèses de la théorie de la lubrification appliquée à la nanoimpression. Le champ de vitesse est supposé parallèle à la direction de l'écoulement.

Lorsque le polymère est confiné entre le substrat et le moule, et que son épaisseur h est très inférieure à la largeur du motif L que l'on cherche à imprimer comme illustré sur la figure 3.2, on peut supposer que le polymère s'écoule surtout parallèlement au substrat lors de l'impression, ce qui correspond alors au régime de lubrification. Cette hypothèse sur le champ de vitesse permet d'établir la relation entre la variation de pression dans la direction de l'écoulement, l'épaisseur du film, la vitesse de déplacement du moule et la viscosité du polymère. En 1874, les travaux de Stefan [57] qui consistaient à déterminer la relation entre la force et la vitesse de séparation de deux plaques liées par un fluide visqueux aboutissent à une première formulation, qui correspond à la solution du problème de lubrification axisymétrique. Cette relation sera formalisée plus tard par Stokes [58] puis Rayleigh [59] en 1884 et 1885, avant de faire son apparition dans les étapes de dimensionnement des paliers lisses par Reynolds en 1886 [60].

Contrairement à l'approche précédente, cette relation pression-vitesse ne permet pas de déterminer la forme de la surface libre lors d'une impression, mais simplement la relation entre la vitesse d'impression, la force appliquée sur le moule et les dimensions du film compressé, dont on peut par exemple déduire le temps d'impression. Elle a l'avantage d'être plus simple à résoudre que les équations générales de la mécanique des fluides, et permet d'établir des modèles simplifiés à partir de solutions polynomiales, souvent similaires à la loi de Stefan [57], que les auteurs adaptent en fonction des cas étudiés sur la base d'observations expérimentales. La relation la plus simple s'écrit :

$$F_L = \eta V \left(\frac{L}{h}\right)^3 \tag{3.1}$$

où F_L est l'effort appliqué au motif, η la viscosité supposée constante et V la vitesse d'impression. Schulz et al. [18] en 2006 proposent une variante pour l'impression des motifs dont la largeur et la période sont grandes devant l'épaisseur du film, comme illustré sur la figure 3.3a, où le polymère déplacé de la région A est supposé monter très rapidement le long du flanc du

motif et remplir le moule de gauche à droite sur le schéma. La relation s'écrit alors :

$$F_S = \eta V \left(\frac{L'}{h}\right)^3 = \eta V \left(\frac{L}{h}\right)^3 \left(\frac{D}{D - h_0 + h}\right)^3 \tag{3.2}$$

où h_0 est l'épaisseur initiale du film et D la profondeur du moule, deux paramètres supplémentaires par rapport à l'expression (3.1). Hsin and Young identifient en 2008 [61] un autre mode de remplissage pour les rapports de forme plus petits, où le polymère monte horizontalement dans la cavité comme illustré sur la figure 3.3b dans la zone B. La relation, non développée ici, prend ne prend plus en compte la profondeur du moule D mais la période des motifs w.

Ces modèles de description des configurations dites confinées permettent de rendre compte de l'évolution de certains paramètres tels que la vitesse d'impression, particulièrement intéressante pour nous, avec par exemple la prise en compte d'un ralentissement plus important pendant l'impression dans le cas 3.3a que dans le cas 3.3b où la longueur de contact L' entre le polymère et la surface du moule tend à augmenter. Cependant ils se limitent à des rapports de forme h/L très petits devant 0,1.

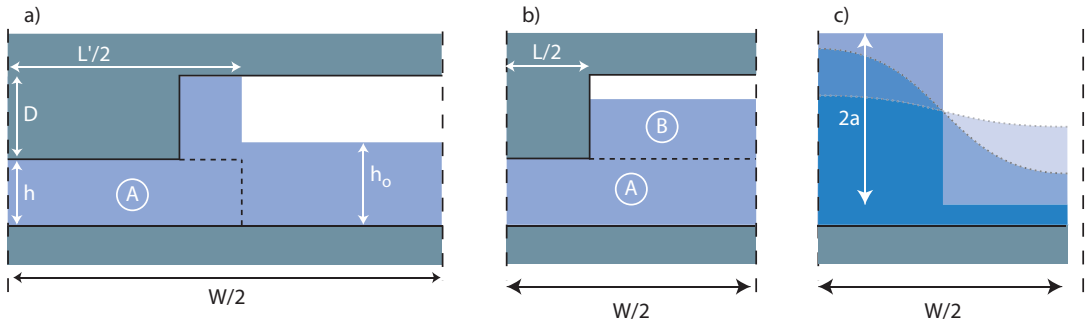


FIGURE 3.3 – Illustration des modes de remplissage du moule identifiés par Schulz et al. en 2006 (a) et par Hsin et Young en 2008 (b) en fonction des rapports de forme du moule, et schématisation d'un film structuré par un créneau puis effacé par la tension de surface du polymère (c).

La relation pression-vitesse a été généralisée et elle permet de traiter des problèmes tridimensionnels avec éventuellement des surface rugueuses. Dans le cas d'un contact collant elle s'écrit :

$$\text{div}\left(\frac{h^3}{12\eta}\vec{\nabla}p\right) = \Delta v_z \tag{3.3}$$

où h est l'épaisseur du film de fluide, Δv_z la vitesse normale relative entre les deux solides et η la viscosité. Cette équation a servi de point de départ à deux études. La première est la simulation de l'impression de MEMS effectuée par Sirotkin et al. en 2006 [19], permettant d'obtenir les taux de remplissage locaux du moule ainsi que le temps d'impression. La deuxième est une version améliorée de la première, permettant en plus de prendre en compte les déformations du moule [62].

Cette équation a également été utilisée pour la simulation de l'effacement de motifs imprimés, pour une configuration dite supportée, où le polymère n'est plus en contact avec un moule comme illustré sur la figure 3.3c. Le polymère est soumis à de la tension de surface qui prédomine sur la pesanteur à l'échelle micro- ou nanométrique, et tend vers une configuration

d'équilibre, où la surface libre est nécessairement un arc de cercle ou une droite (une droite dans le cas des films continus). Modéliser cet écoulement a permis à Orchard dès 1962 [63] de calculer le temps nécessaire à des marques de pinceaux laissées sur une couche de peinture de s'effacer. Cette solution a été reprise et adaptée par Leveder et al. [20] et Rognin et al. [64] dans le cas de la nanoimpression pour mesurer la viscosité de films ultra-minces. Ces mesures réalisées pour des films supportés et confinés ont montré que la viscosité dépendait de l'épaisseur dudit film en dessous d'une épaisseur de l'ordre de 20 fois le rayon de giration R_{EE} des macromolécules [23]. Ces observations faites par Masson et Green [21] en 2002 et Bodiguel et Fretigny [22] en 2007 montrent ainsi une dépendance du comportement à la géométrie de l'échantillon et une limite des modèles simplifiés à très petite échelle. Même si les auteurs proposent des lois qui dépendent de l'épaisseur, les paramètres matériau déduits de ces modèles sont des valeurs moyennées qui ne rendent plus compte des mécanismes locaux. Cette limite d'exploitation est liée aux hypothèses de la mécanique des milieux continus, où le comportement du matériau est supposé indépendant de la géométrie. Pour traiter plus finement de telles configurations une approche moléculaire doit être envisagée.

3.1.3 Approche par la dynamique moléculaire

Lorsque les dimensions du film polymère deviennent comparables à la taille des macromolécules, il est plus pertinent d'utiliser des modèles moléculaires pour simuler le procédé, où le comportement du matériau n'est pas explicite mais résulte de l'interaction entre les macromolécules. La dynamique moléculaire permet de mettre en œuvre ce type de simulation et a été employée par Kang et al. en 2007 [65] pour simuler l'impression d'un motif de 5 nm de large et de haut dans un film de PMMA de 10 nm d'épaisseur. Les simulations peuvent traiter un cycle complet d'impression-refroidissement-démoulage avec des temps d'impression extrêmement courts (quelques nanosecondes), et permettent aux auteurs de calculer la force nécessaire à l'impression du motif, la force de séparation, et d'en déduire un comportement global. Woo et al. [66] effectuent le même type de simulation avec des dimensions équivalentes sur un polyéthylène pour déterminer également une loi de comportement du polymère. L'utilisation de ces lois de comportement et les vérifications expérimentales sont très rares du fait des difficultés techniques pour suivre l'impression aux échelles et vitesses choisies pour les simulations, et pour réaliser des moules avec des géométries aussi petites. Ainsi si cette méthode permet de répondre aux lacunes des modèles continus, son utilisation dans un contexte industriel reste limitée.

3.1.4 Approche retenue dans cette thèse

On comprend donc que le rapport des dimensions des motifs relativement à l'épaisseur de polymère et l'épaisseur de polymère elle-même sont les critères principaux pour choisir un type d'approche. Dans notre cas, on souhaite étendre les résultats obtenus avec les équations de la théorie de la lubrification, où les motifs sont relativement larges par rapport à l'épaisseur du polymère, à des impressions de motifs de plusieurs centaines de nanomètres de large sur un film d'épaisseur équivalente, et donc un rapport supérieur à 0,1, sans considérer des films trop minces (<40 nm) où le comportement serait dépendant de la géométrie.

Pour cela nous avons mené une première étude [67] en comparant les résultats des différents modèles simplifiés de la littérature à un calcul numérique utilisant la méthode des éléments

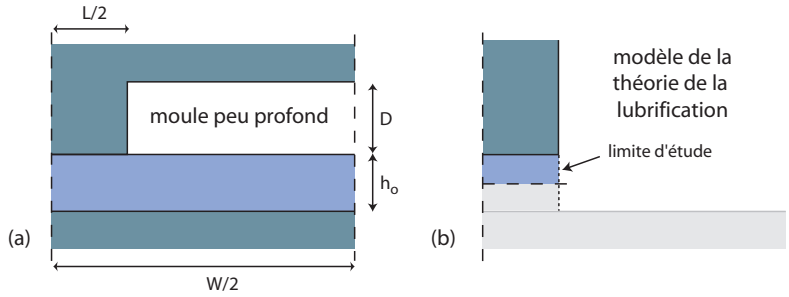


FIGURE 3.4 – Vue en coupe d'une demi-période d'un réseau de lignes simples à section rectangulaire pour la nanoimpression (a) et de la géométrie (zone minimale) à considérer pour le modèle de la théorie de la lubrification (b).

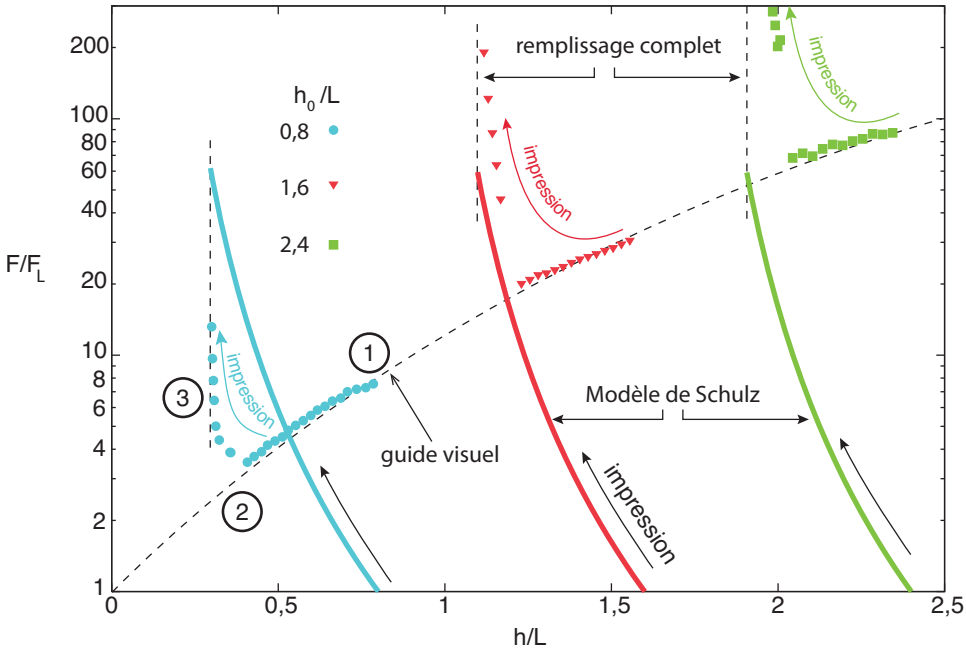


FIGURE 3.5 – Force appliquée sur le motif calculée par la méthode des éléments finis (symboles), et normalisée par le résultat de la théorie de la lubrification pour la nanoimpression avec un rapport période sur largeur de motif de 4 et différents rapports initiaux h_0/L. Le moule a une profondeur D telle que $D/L = 2/3$. Comparaison avec le modèle de Schulz et al. (2006) pour les moules peu profonds (traits continus). Les lignes discontinues verticales définissent les valeurs de h pour un remplissage complet des cavités. La ligne courbe discontinue n'est qu'un guide visuel.

finis sous Abaqus [68], pour un fluide visqueux en déformation plane. Cette dernière solution est prise comme solution de référence puisqu'elle ne fait pas d'hypothèse particulière sur la direction de l'écoulement comme le font les modèles simplifiés et résout le problème général. Dans cette étude on cherche la valeur de l'effort du moule sur le polymère en fonction de la hauteur du film restant sous le motif. Cet effort peut être calculé dans plusieurs configurations, dont deux sont présentées sur la figure 3.4. La simulation numérique permet de traiter le cas général de la figure 3.4a, avec un effort qui dépend de la période w et de la largeur L des motifs, de l'épaisseur initiale h_0 et l'épaisseur courante h du film de polymère sous le motifs, et enfin de la profondeur du moule D. D'un autre côté, le modèle le plus simple pour évaluer cet effort est celui présenté sur la figure 3.4b, appelé modèle de la théorie de la lubrification et adapté du modèle de Stefan [57] pour les écoulement plans, où l'on considère que l'effort de réaction est essentiellement dû à la compression du polymère situé juste en dessous du motif. Cet effort très simple ne dépend que de la largeur L et de l'épaisseur courante h et s'écrit :

$$F_L = \eta V \left(\frac{L}{h}\right)^3 . \tag{3.4}$$

Entre ces deux modèles plusieurs solutions ont été envisagées, comme celle de Schulz et al. [18] qui suppose le mode de remplissage présenté sur la figure 3.3a. En exploitant la conservation du volume de polymère, l'auteur utilise la longueur effective L', qui dépend de la profondeur du moule D, à la place de la longueur L, et trouve un effort qui n'est pas issu d'un champ de vitesse vérifiant les équations comme F_L et qui s'écrit :

$$F_S = \eta V \left(\frac{L'}{h}\right)^3 = \eta V \left(\frac{L}{h}\right)^3 \left(\frac{D}{D - h_0 + h}\right)^3 \tag{3.5}$$

Ces deux modèles analytiques ont été établis dans le cadre de la théorie de la lubrification, c'est-à-dire pour h/L négligeable devant 0,1, et nous avons cherché à savoir si ces modèles pouvaient être utilisés pour des rapports de forme plus grands tel que $h/L > 0{,}1$. La figure 3.5 présente les résultats pour l'analyse éléments finis (symboles) et le modèle de Schulz (traits continus) pour une profondeur de moule D telle que $D/L = 2/3$. Les deux efforts F sont normalisés par l'effort F_L. Prenons le cas où h_0/L vaut 0,8 et étudions la solution numérique (symboles). À l'instant initial, repéré par la zone 1 sur la figure 3.5, l'effort calculé numériquement est environ 7 fois supérieur à l'effort F_L donné par la théorie de la lubrification. Puis, au fur et à mesure de l'impression, la hauteur h diminue, on progresse vers la zone 2, et l'effort F se rapproche de F_L puisque le quotient F/F_L tend vers 1. Cette convergence est naturelle et montre bien que la théorie de la lubrification s'applique lorsque l'épaisseur du film est négligeable devant la largeur du motif. Ce résultat est vrai jusqu'à ce que le polymère vienne en contact avec la partie haute du moule, situation qui définit la zone 2. L'effort F augmente alors brusquement passant d'une valeur de 3 à 12 fois supérieure à F_L. L'impression s'arrête lorsque la cavité du moule est complètement remplie, zone 3, matérialisée par la ligne discontinue verticale située à $h/L = 0{,}3$. Le même scénario s'applique pour les valeurs initiales $h_0/L = 1{,}6$ et 2,4, avec un écart de plus en plus grand quand ce rapport augmente. En somme cette figure montre que la solution des éléments finis donne un effort qui peut être entre 2 et 80 fois plus élevé que la solution donnée par la théorie de la lubrification dans la gamme des rapports de forme étudiés et que ce modèle n'est pas un bon candidat pour décrire notre écoulement. Le modèle de Schulz est également représenté, et l'on voit qu'il correspond au modèle de la lubrification à

l'instant initial ($h/L = h_0/L$), puis qu'il augmente par rapport à l'effort F_L puisque la longueur de contact avec le moule augmente. Cependant cet effort sous-estime ou sur-estime l'effort calculé par éléments finis en fonction du point de départ, avec peu ou pas de recouvrement des courbes. Ce constat est fait pour tous les modèles qui ont été testés par Teyssèdre et al. [67], dont celui de Hsin and Young [61] évoqué dans la partie 3.1.2. La conclusion de cette étude est que l'on ne peut pas utiliser des modèles d'écoulement simplifiés pour étudier les rapports de forme $h/L > 0{,}1$. Cela nous a naturellement amenés à utiliser un modèle numérique de type éléments finis pour déterminer les efforts. Le code Abaqus n'a cependant pas été retenu, puisqu'il ne permettait pas de prendre en compte les effets capillaires, qui à cette échelle ne sont pas négligeables, et nous avons donc décidé de réaliser notre propre code pour répondre au problème posé.

3.2 Formulation variationnelle

L'objectif de cette partie est de détailler la formulation variationnelle qui intègre tous les modèles physiques retenus pour notre étude et qui sera utilisée pour simuler l'enfoncement d'un motif dans un film polymère. Les géométries étudiées dans cette thèse sont nécessairement longiformes ou axisymétriques pour n'avoir à étudier qu'une section. On présente donc les conventions d'orientation dans cette section, les équations d'équilibre dans le fluide, les conditions aux limites sur la frontière du domaine et la mise en œuvre des équations dans les cas plan et axisymétrique.

3.2.1 Conventions d'orientation dans une section

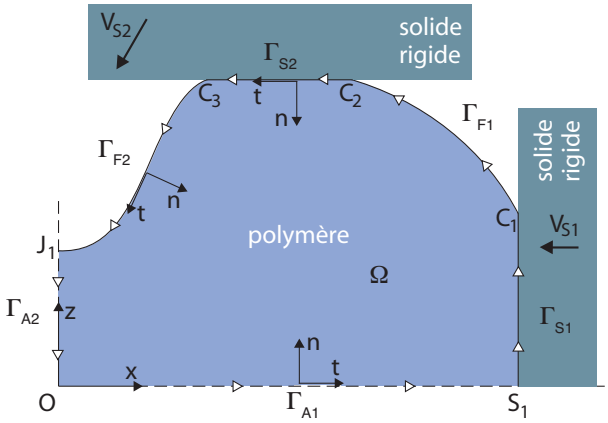


FIGURE 3.6 – Notations et conventions utilisées. Les flèches blanches montrent l'orientation antihoraire de la frontière du domaine, ce qui définit les vecteurs tangents et normaux unitaires. Les axes de symétrie sont représentés par des lignes discontinues.

Les notations et conventions utilisées sont présentées sur la figure 3.6. La frontière Γ du volume de polymère Ω est composée de plusieurs sous-domaines, qui peuvent être des surfaces libres (l'ensemble Γ_F, découpée éventuellement en $\Gamma_{F1}, \Gamma_{F2}, \dots$), ou bien un axe de symétrie (l'ensemble Γ_A), ou en contact avec des solides (l'ensemble Γ_S). Comme le montre la figure,

la ligne Γ est orientée dans le sens anti-horaire, ce qui définit naturellement le vecteur tangent unitaire $\vec{t}$, et le vecteur normal unitaire $\vec{n}$ orienté vers l'intérieur du domaine. Cette frontière est discontinue aux points C_i et J_i sur la surface libre où pourront s'appliquer des forces concentrées.

Les tenseurs sont notés en gras $(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{S})$, les vecteurs avec une flèche $(\vec{v}, \vec{n})$, et les projections et scalaires en lettres normales (v_n, γ) avec en indice la direction de projection.

3.2.2 Équations d'équilibre dans le volume

Les effets inertiels et la gravité peuvent être négligés pour les écoulements d'un fluide visqueux à l'échelle micro ou nanométrique, puisque les nombres de Reynolds mis en jeu sont très faibles et les dimensions caractéristiques faibles devant les longueurs capillaires. Typiquement, dans les applications que nous sommes susceptibles d'étudier, les longueurs caractéristiques sont de l'ordre de 1 μm voire moins, les vitesses inférieures à 1 μm/s, la viscosité de l'ordre de 10^4 Pa.s, soit 1000 fois plus visqueux que le miel à température ambiante, et la tension de surface d'environ 40 mN/m, ce qui donne $\mathcal{R}_e = 10^{-13}$ et $l_c = 2$ mm. Ainsi, dans les écoulements de polymère, considérés ici comme incompressibles, où toutes les forces volumiques sont négligées, les équations devant être satisfaites par le champ de vitesse $\vec{v}$ et par le tenseur des contraintes de Cauchy $\boldsymbol{\sigma}$ dans le domaine Ω sont:

$$\mathrm{div}\,(\vec{v}) = 0 \quad (a) \qquad \vec{\mathrm{div}}\,(\boldsymbol{\sigma}) = \vec{0} \quad (b) \qquad \text{dans } \Omega \tag{3.6}$$

Ces deux champs sont reliés par la loi de comportement :

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + 2\eta\mathbf{D}(\vec{v}) \qquad \text{avec} \qquad \mathbf{D}(\vec{v}) = \frac{1}{2}\left[\mathbf{grad}\vec{v} + (\mathbf{grad}\vec{v})^T\right] \tag{3.7}$$

où $\mathbf{D}$ est le tenseur des taux de déformation, $\mathbf{I}$ le tenseur identité d'ordre 2, p la pression hydrostatique et η la viscosité fonction du taux de déformation équivalent $\dot{\gamma}_{eq} = \sqrt{2\mathbf{D}:\mathbf{D}}$ dans le cas d'un comportement non linéaire.

Dans notre modèle nous prenons également en compte les variations de température. En pratique, comme le polymère a une épaisseur très faible (≈ 200 nm), et que le silicium est très bon conducteur (3 fois plus que l'acier environ), nous pouvons supposer que les effets d'inertie thermiques sont négligeables. La viscosité du polymère se trouve alors être le seul paramètre modifié par un changement de température, ce qui en fait une fonction de deux variables, $\dot{\gamma}_{eq}$ et T.

3.2.3 Conditions aux limites à l'échelle nanométrique

Le long de la frontière Γ du fluide, différentes conditions aux limites s'appliquent sur les ensembles $\Gamma_A, \Gamma_F, \Gamma_S$, mais également à leurs intersections C_i, J_i. On présente les conditions cinématiques et statiques sur les axes de symétrie, puis sur les surfaces libres et aux points triples, et enfin à l'interface polymère-solide.

3.2.3.1 Conditions sur les axes de symétrie

Sur les axes de symétrie on rencontre deux conditions aux limites. La première impose la non pénétration du fluide à travers l'axe et est une condition sur les vitesses :

$$\vec{n}.(\vec{v} - \vec{v}_A) = 0 \tag{3.8}$$

où $\vec{v}_A$ est la vitesse de déplacement de l'axe de symétrie, très souvent égale à $\vec{0}$. La deuxième est une condition en effort, qui traduit l'absence d'efforts de cisaillement le long de l'axe (le polymère peut y glisser librement) et elle s'écrit :

$$\vec{t}.\boldsymbol{\sigma}.\vec{n} = 0 \tag{3.9}$$

3.2.3.2 Conditions sur la surface libre

La surface libre est soumise à la tension superficielle, ce qui en fait une surface singulière, *i.e*, où il existe des discontinuités. Très près de la surface libre, on peut avoir des pressions différentes de part et d'autre de l'interface, différence compensée par l'énergie de surface. Ce saut de contrainte à l'interface que l'on rencontre dans tous les problèmes à plusieurs phases a été étudié par Gibbs [69] et peut être pris en compte dans des modèles continus en utilisant des conditions d'équilibre aux limites appropriées. Dans notre cas on utilise l'équation de Laplace qui donne une relation entre le vecteur contrainte $\boldsymbol{\sigma}.\vec{n}$, la pression extérieure p_0, l'énergie de surface γ et la courbure de l'interface κ :

$$\boldsymbol{\sigma}.\vec{n} = (-\gamma\kappa + p_0).\vec{n} \tag{3.10}$$

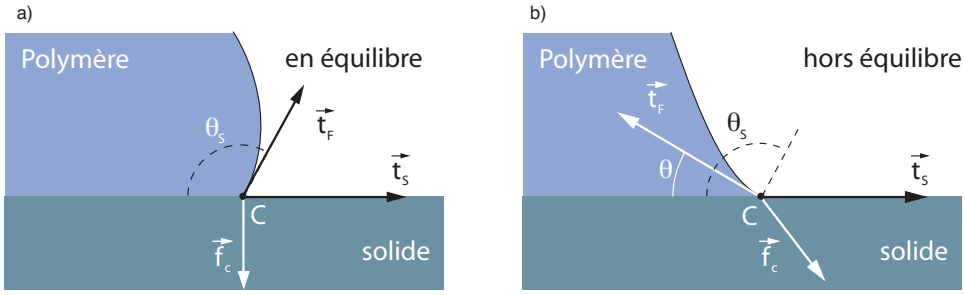


FIGURE 3.7 – Schéma de la force concentrée $\vec{f_c}$ qui s'applique au point triple C. Cette force, représentée à l'équilibre (a) et hors équilibre (b), résulte des énergies de surface du solide et de l'air sur le polymère et ne dépend que des l'angles θ et θ_S. l'angle statique est déterminé par la position d'équilibre du polymère en l'absence d'écoulement forcé.

3.2.3.3 Conditions aux points triples

Aux points C_i sur la figure 3.6, ou au point C sur la figure 3.7, la surface libre du polymère entre en contact avec un solide. En ces points, le vecteur tangent étant discontinu, on définit un angle de contact θ et une force concentrée qui correspond à la somme des forces capillaires s'appliquant sur le point triple :

$$\vec{f_c} = -\varepsilon(\gamma\vec{t_F} + (\gamma_{SO} - \gamma_{SL})\vec{t_S}) \qquad \text{en } C_i \tag{3.11}$$

En supposant les énergies de surface solide-air (γ_{SO}) et solide-liquide (γ_{SL}) constantes, on peut utiliser la formule de Young [70], et se ramener à l'expression suivante :

$$\vec{f_c} = -\varepsilon\gamma(\vec{t_F} + \cos(\theta_S)\vec{t_S}) \qquad \text{en } C_i \tag{3.12}$$

où θ_S représente l'angle de contact statique, qui est obtenu lorsque le polymère est à l'équilibre. Dans la définition précédente, ε vaut 1 si $\vec{t_F}$ est dirigé à l'intérieur de Γ_F (points C_1, C_3 sur la figure 3.6 et points C sur la figure 3.7), et -1 sinon. Habituellement cette force est réduite à sa composante tangente au solide qui vaut zéro lorsque $\vec{t_F}.\vec{t_S} = -\cos(\theta_S)$. Cela laisse l'angle de contact stable en absence d'écoulement forcé (figure 3.7a), sinon $\vec{f_c}$ tend à mouvoir le point triple de façon à ce que cet angle se rapproche de l'angle de mouillage statique (figure 3.7b). Dans notre expression on introduit implicitement une composante normale au solide, qui vaut $\gamma \sin(\theta)$, et qui est visible sur les figures 3.7a et b. Cette composante, qui n'a pas besoin d'être prise en compte si les conditions aux limites sur le solide est une vitesse imposée, est essentielle si un effort est imposé sur le solide, cas qui nous intéresse. Habituellement on omet cette composante normale qui fait pourtant qu'une goutte peut tenir sur une surface tête en bas.

Cette approche est similaire à celle développée par Deganello et al. [71], à la différence que notre force concentrée ne dépend que de θ et non de la vitesse du point triple, des paramètres d'angles dynamiques d'avance ou de recul, ou encore d'une tension de surface fonction de la position sur la surface libre. Cette façon simple d'introduire le mouillage permet de ne pas utiliser le modèle élaboré de Shikhmurzaev [72] avec une tension de surface dynamique ou une expression complexe de la force concentrée proposée par [71]. Dans notre cas, l'angle obtenu résultera simplement de la compétition entre la force de mouillage $\vec{f_c}$ et les forces de frottement sur le solide (présentées ci-après). Avec cette formulation, comme cela était prévu, il n'y a pas de singularité dans les configurations d'équilibre, mais il y en a une dans les configurations hors équilibre (où l'angle dynamique est différent de l'angle statique) induite par la force concentrée, et se manifeste par une pression élevée au point triple.

Cette même force s'applique aux points J_i (intersection d'un axe de symétrie et de la surface libre), mais avec nécessairement $\theta_S = \pi/2$. On a donc $\vec{f_c} = -\varepsilon\gamma\vec{t_F}$ qui est la simple manifestation de la tension de surface (force capillaire γ de part et d'autre de la coupure). Cette force tend ainsi à maintenir un angle de 90° entre la surface libre et les axes de symétrie.

3.2.3.4 Sur l'interface polymère-solide

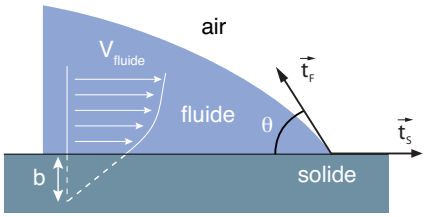


FIGURE 3.8 – Illustration de la longueur de glissement de Navier b, définie par la tangente au profil des vitesses à l'interface fluide-solide.

Le déplacement de la ligne triple soulève un problème de condition aux limites à l'interface polymère-solide. La formulation proposée ci-dessus impose un effort au point triple. Pour que le problème soit bien posé, la vitesse de ce point ne peut pas être imposée, et cela suppose que le point triple glisse, au moins partiellement, sur le solide. On est confronté ici aux problèmes de déplacement d'une ligne de contact, bien connus dans la littérature (voir Shikhmurzaev [72] pour une étude exhaustive), où la condition usuelle de contact collant à l'interface fluide-solide implique une singularité non-intégrable en pression aux points de contact comme le montrent

Huh et Scriven [73]. La procédure standard permettant de la rendre intégrable consiste à utiliser une condition de glissement comme Hocking [74]. Sur tous les points du fluide en contact avec un solide rigide, on utilise une condition de Robin (relation linéaire entre la vitesse et sa dérivée sur la frontière, aussi appelée condition de Fourier), et plus particulièrement ici la condition de glissement de Navier, qui s'écrit :

$$\vec{n}.(\vec{v}-\vec{v}_S)=0 \quad (a) \qquad \text{et} \qquad \vec{t}.(\vec{v}-\vec{v}_S)=\beta\ \vec{t}.\boldsymbol{\sigma}.\vec{n} \quad (b) \qquad \text{sur } \Gamma_S \tag{3.13}$$

où $\vec{v}_S$ représente la vitesse du solide, et β un coefficient de glissement. (a) traduit la condition de non pénétration du fluide dans le solide comme pour les axes de symétrie, et (b) introduit un coefficient de glissement β entre les contraintes de cisaillement et le différentiel de vitesse polymère-solide. Si le comportement est newtonien, avec une viscosité constante η, choisir β est équivalent à choisir une longueur de glissement $b=\beta.\eta$ illustrée sur la figure 3.8. Cela n'est plus nécessairement vrai lorsque la viscosité varie, pour un comportement rhéofluidifiant par exemple où l'on a le choix de laisser b ou β constant. De façon évidente, on retrouve la condition de contact collant quand $\beta=0$ et une condition de glissement parfait quand $\beta\to\infty$.

Pour résumer, on cherche un champ de vitesse $\vec{v}$ qui vérifie l'ensemble des conditions cinématiques précédentes (le champ est alors dit cinématiquement admissible), un champ de contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ vérifiant les conditions statiques (il est alors dit statiquement admissible), tels que ces deux champs vérifient la relation de comportement (3.7).

3.2.4 Formulation variationnelle faible

Les équations locales (3.6), (3.7), (3.8), (3.9), (3.10) et (3.13) présentent deux difficultés. La première étant les discontinuités du vecteur normal, aux points triples par exemple, qui n'apparaissent pas dans ces équations. Nous avons ici été capable de présenter l'effort $\vec{f_c}$ qui s'applique en ces points, mais sans donner la relation entre les contraintes à l'interface et $\vec{f_c}$. Cette relation est difficile à établir et nécessite de définir des tenseurs de contraintes superficielles comme proposé par Gurtin et al. [75], et elle aurait eu un intérêt à être présentée uniquement si nous devions utiliser la formulation forte du problème (avec uniquement des équations locales). La seconde difficulté est l'ordre 2 de dérivation du champ de vitesse pour satisfaire les équations (3.6b) et (3.7). Pour contourner cette difficulté la méthode consiste à se placer dans l'espace de Sobolev [76] pour établir la formulation faible et de considérer l'équation de conservation de l'énergie, appelée dans cet espace le principe des puissances virtuelles qui s'écrit :

$$\forall \underline{\vec{v}},\ P_{int}(\boldsymbol{\sigma},\underline{\vec{v}})+P_{ext}(\boldsymbol{\sigma},\underline{\vec{v}})=0 \tag{3.14}$$

où $\underline{\vec{v}}$ est une fonction de carré intégrable aussi appelée champ test ou vitesse virtuelle qui a les mêmes propriétés de continuité et d'admissibilité que le champ de vitesse $\vec{v}$ que l'on cherche à déterminer, hormis l'incompressibilité. P_{int} est la puissance virtuelle intérieure générée par les contraintes visqueuses calculée sur le champ test et P_{ext} la puissance virtuelle des efforts qui s'appliquent sur la frontière du domaine. La démonstration de l'équivalence entre l'équation (3.14) et l'équation locale (3.6b) est admise et nous l'utilisons au même titre que Buscaglia et Ausas [77] pour mettre en œuvre nos équations.

En utilisant la notation $\mathrm{Tr}\left[A.B\right]=A:B$ la puissance virtuelle intérieure s'exprime de la manière suivante :

$$P_{int}(\boldsymbol{\sigma},\underline{\vec{v}})=\int_\Omega \boldsymbol{\sigma}:\mathbf{D}(\underline{\vec{v}})\,\mathrm{d}\Omega \tag{3.15}$$

et la puissance virtuelle des forces extérieures de la façon suivante (en l'absence de forces volumiques) :

$$P_{ext}(\boldsymbol{\sigma}, \underline{\vec{v}}) = \int_\Gamma \underline{\vec{v}}.\boldsymbol{\sigma}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma + \sum_{C_i,J_i} g\,\underline{\vec{v}}.\vec{f_c} \tag{3.16}$$

où g vaut 1 dans le cas plan et r dans le cas axisymétrique, et $\Gamma = \partial\Omega$ pour alléger les notations. Déterminer l'équilibre quasi-statique du domaine d'étude se résume alors à résoudre l'équation :

$$\int_\Omega \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}(\underline{\vec{v}})\,\mathrm{d}\Omega + \int_\Gamma \underline{\vec{v}}.\boldsymbol{\sigma}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma + \sum_{C_i,J_i} g\,\underline{\vec{v}}.\vec{f_c} = 0 \tag{3.17}$$

L'intégrale sur le bord Γ est décomposée sur les différents sous-ensembles :

$$\int_\Gamma \underline{\vec{v}}.\boldsymbol{\sigma}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma = \int_{\Gamma_A} \underline{\vec{v}}.\boldsymbol{\sigma}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma + \int_{\Gamma_S} \underline{\vec{v}}.\boldsymbol{\sigma}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma + \int_{\Gamma_F} \underline{\vec{v}}.\boldsymbol{\sigma}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma \tag{3.18}$$

et chaque terme peut alors être intégré indépendamment avec les conditions aux limites.

3.2.4.1 Intégration sur le volume

L'intégrale sur le volume se développe avec la relation de comportement (3.7) :

$$\int_\Omega \left[\boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}(\underline{\vec{v}})\right] \mathrm{d}\Omega = \int_\Omega \left[2\eta(\dot{\gamma}_{eq}, T)\mathbf{D}(\underline{\vec{v}}) : \mathbf{D}(\vec{v}) - p\,\mathrm{div}\,(\underline{\vec{v}})\right] \mathrm{d}\Omega \tag{3.19}$$

Le premier terme du second membre est lié aux dissipations visqueuses dues au cisaillement et le second terme au changement de volume et à la pression hydrostatique du fluide.

3.2.4.2 Intégration sur Γ_A

On décompose la vitesse virtuelle sur la base locale $(\vec{t}, \vec{n})$ pour appliquer la condition statique (3.9) :

$$\int_{\Gamma_A} \underline{\vec{v}}.\boldsymbol{\sigma}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma = \int_{\Gamma_A} (\,\underline{v}_n.\vec{n} + \underline{v}_t.\vec{t}\,).\boldsymbol{\sigma}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma = \int_{\Gamma_A} \underline{v}_n.\boldsymbol{\sigma}_{nn}\,\mathrm{d}\Gamma \tag{3.20}$$

Comme $\underline{\vec{v}}$ est cinématiquement admissible, $\underline{v}_n$ est constant sur Γ_A (pas de rotation de l'axe), on peut donc le sortir de l'intégrale. On définit $\vec{F}_A$ l'effort résultant de l'axe de symétrie sur le fluide. L'équilibre des forces sur cet axe en projection suivant sa normale $\vec{n}$ qui est constante s'écrit :

$$\vec{F}_A.\vec{n} = \Big[\int_{\Gamma_A} \boldsymbol{\sigma}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma\Big].\vec{n} = \int_{\Gamma_A} \boldsymbol{\sigma}_{nn}\,\mathrm{d}\Gamma\,. \tag{3.21}$$

Les actions du fluide sont illustrée sur l'axe de gauche de la figure 3.9, avec $\boldsymbol{\sigma}.\vec{n}$ la contrainte appliquée au fluide. On peut donc conclure que :

$$\int_{\Gamma_A} \underline{\vec{v}}.\boldsymbol{\sigma}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma = \underline{v}_n.F_A^n \tag{3.22}$$

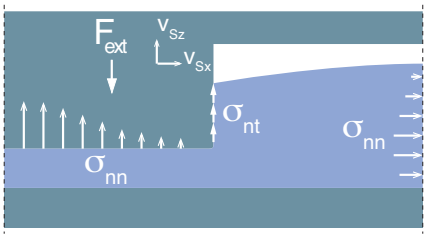


FIGURE 3.9 – Illustration des contraintes normales et tangentielles qui engendrent un effort vertical de réaction sur le solide (à gauche) et des contraintes normales qui engendrent un effort horizontal sur un axe de symétrie (à droite).

3.2.4.3 Intégration sur Γ_S

On applique la même démarche pour l'interface fluide-solide :

$$\begin{aligned}\int_{\Gamma_S} \underline{\vec{v}}.\boldsymbol{\sigma}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma &= \int_{\Gamma_S} (\underline{v}_n.\vec{n} + \underline{v}_t.\vec{t}).\boldsymbol{\sigma}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma \\ &= \int_{\Gamma_S} \underline{v}_{Sn}.\boldsymbol{\sigma}_{nn}\,\mathrm{d}\Gamma + \int_{\Gamma_S} \underline{v}_t.\frac{1}{\beta}(v_t - v_{St})\,\mathrm{d}\Gamma\end{aligned} \tag{3.23}$$

en appliquant les conditions (3.13). Contrairement à l'axe de symétrie, la normale à l'interface n'est pas constante et les efforts tangentiels dus aux frottements contribuent à l'effort de réaction du polymère sur le moule comme illustré sur la figure 3.9. Cela impose de revenir au repère global pour l'intégration. On exprime les vitesses normales et tangentielles en fonction du vecteur vitesse $\vec{v}_S$ du solide, qui a l'avantage d'être constant sur toute la frontière à un instant donné. On a alors $\underline{v}_{Sn} = \underline{\vec{v}}_S.\vec{n}$ et $v_{St} = \vec{v}_S.\vec{t}$. Comme pour l'axe de symétrie, on définit l'effort de l'extérieur sur le solide (autre que le polymère) et on écrit l'équilibre du solide avec $\vec{n}$ la normale entrante au fluide :

$$\begin{aligned}&\vec{F}_{ext} - \int_{\Gamma_S} \boldsymbol{\sigma}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma = \vec{F}_{ext} - \int_{\Gamma_S} (\boldsymbol{\sigma}_{nn}.\vec{n} + \boldsymbol{\sigma}_{nt}.\vec{t})\,\mathrm{d}\Gamma = 0 \\ \Leftrightarrow &\int_{\Gamma_S} \boldsymbol{\sigma}_{nn}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma = \vec{F}_{ext} - \int_{\Gamma_S} \boldsymbol{\sigma}_{nt}.\vec{t}\,\mathrm{d}\Gamma = \vec{F}_{ext} - \int_{\Gamma_S} \frac{1}{\beta}(v_t - v_{St}).\vec{t}\,\mathrm{d}\Gamma\end{aligned} \tag{3.24}$$

En utilisant cette relation dans l'équation (3.23) il vient alors :

$$\int_{\Gamma_S} \underline{\vec{v}}.\boldsymbol{\sigma}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma = \underline{\vec{v}}_S.\left(\vec{F}_{ext} - \int_{\Gamma_S} \frac{1}{\beta}(v_t - v_{St})\,\vec{t}\,\mathrm{d}\Gamma\right) + \int_{\Gamma_S} \frac{1}{\beta}\,\underline{v}_t(v_t - v_{St})\,\mathrm{d}\Gamma \tag{3.25}$$

$$= \underline{\vec{v}}_S.\vec{F}_{ext} + \int_{\Gamma_S} \frac{1}{\beta}\left((\underline{\vec{v}} - \underline{\vec{v}}_S).\vec{t}\right)\left((\vec{v} - \vec{v}_S).\vec{t}\right)\,\mathrm{d}\Gamma \tag{3.26}$$

$$= \underline{\vec{v}}_S.\vec{F}_{ext} + \int_{\Gamma_S} \frac{1}{\beta}(\underline{\vec{v}} - \underline{\vec{v}}_S).\vec{t}\otimes\vec{t}.(\vec{v} - \vec{v}_S)\,\mathrm{d}\Gamma \tag{3.27}$$

où $\vec{t}\otimes\vec{t} = t_i t_j$. Le premier terme correspond à la puissance fournie au solide par l'extérieur et le second à la puissance dissipée par frottement à l'interface. On retrouve ici le cas du contact parfaitement glissant lorsque β tend vers l'infini avec la puissance dissipée par frottement qui tend vers 0. Lorsque β tend vers 0, le résultat est moins évident sous cette forme, mais comme $\overrightarrow{v}$ tend vers $\vec{v}_S$, le quotient tend vers une valeur finie, qui est la puissance dissipée par un contact collant.

3.2.4.4 Intégration sur Γ_F

La dernière intégrale se décompose suivant les efforts dus à la tension de surface et ceux dus à la pression extérieure supposée constante avec l'équation (3.10) :

$$\int_{\Gamma_F} \underline{\vec{v}}.\boldsymbol{\sigma}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma = -\int_{\Gamma_F} \gamma\,\kappa\,\underline{\vec{v}}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma + \int_{\Gamma_F} p_0\,\underline{\vec{v}}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma \tag{3.28}$$

Comme notre étude est limitée à celle d'une section, nous décomposons la courbure totale en une courbure dans le plan κ_p et une courbure hors plan κ_{hp} qui vaut 0 dans le cas plan et $1/r$ dans le cas axisymétrique. κ_p est développée en utilisant la formule de Ruschak [78], ce qui évite d'avoir à calculer explicitement la courbure de l'interface :

$$\kappa_p\,\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma = g\,\mathrm{d}\vec{t} \tag{3.29}$$

où g vaut toujours 1 dans le cas plan et r dans le cas axisymétrique. On obtient alors :

$$-\int_{\Gamma_F} \gamma\,\kappa\,\underline{\vec{v}}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma = -\gamma\int_{\Gamma_F} g\,\underline{\vec{v}}.\,\mathrm{d}\vec{t}\,\mathrm{d}\Gamma = \gamma\left[g\,\underline{\vec{v}}.\vec{t}\right]_{\partial\Gamma_F} + \gamma\int_{\Gamma_F} \vec{t}.(\mathbf{grad}\underline{\vec{v}}).\vec{t}\,\mathrm{d}\Gamma \tag{3.30}$$

$$= \underbrace{\sum_{C_i,J_i} \varepsilon\,\gamma\,g\,\underline{\vec{v}}.\vec{t}_F}_{P_{\mathrm{tens/loc}}} + \gamma\int_{\Gamma_F} \vec{t}.(\mathbf{grad}\underline{\vec{v}}).\vec{t}\,\mathrm{d}\Gamma \tag{3.31}$$

Toutes les intégrales ont été développées à l'aide des conditions aux limites introduites dans la partie 3.2.3. Avant de présenter la formulation finale, on effectue un regroupement pour éliminer les termes qui s'annulent. La somme $P_{\mathrm{tens/loc}}$ de la relation précédente et la somme de la relation (3.17) se simplifient en remarquant que $\underline{\vec{v}} = \underline{\vec{v}}_S$ aux points triples et en utilisant la formule (3.12) :

$$\sum_{C_i,J_i} \varepsilon\,\gamma\,g\,\underline{\vec{v}}.\vec{t}_F + \sum_{C_i,J_i} g\,\underline{\vec{v}}.\vec{f}_c = \sum_{C_i,J_i} g\underline{\vec{v}}.\left[\varepsilon\,\gamma\,\vec{t}_F + \vec{f}_c\right] \tag{3.32}$$

$$\overset{(3.12)}{=} -\sum_{C_i,J_i} \varepsilon\,\gamma\,cos(\theta_S)\,\underline{v}_{St} \tag{3.33}$$

$$= -\sum_{C_i} \varepsilon\,\gamma\,cos(\theta_S)\,\underline{v}_{St} \tag{3.34}$$

3.2.4.5 Formulation Variationnelle complète

En regroupant les développements (3.19),(3.22),(3.27),(3.28),(3.31) et (3.34) on obtient la formulation variationnelle faible de notre problème définie par la fonction $\mathcal{L}$:

$$\begin{aligned}\forall\ \underline{v},\ \mathcal{L}(\vec{v},p,\underline{\vec{v}}) = &\int_\Omega \left[2\eta(\dot{\gamma}_{eq},T)\mathbf{D}(\underline{\vec{v}}):\mathbf{D}(\vec{v}) - p\,\mathrm{div}\,(\underline{\vec{v}})\right]\mathrm{d}\Omega + \underline{\vec{v}}_n.F_A^n + \underline{\vec{v}}_S.\vec{F}_{ext}\\ &+\int_{\Gamma_S} \frac{1}{\beta}(\underline{\vec{v}}-\underline{\vec{v}}_S).\vec{t}\otimes\vec{t}.(\vec{v}-\vec{v}_S)\,\mathrm{d}\Gamma + \int_{\Gamma_F} p_0\underline{\vec{v}}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma\\ &+\gamma\int_{\Gamma_F} \vec{t}.(\mathbf{grad}\underline{\vec{v}}).\vec{t}\,\mathrm{d}\Gamma - \sum_{C_i}\varepsilon\gamma cos(\theta_S)\underline{v}_{St} = 0\end{aligned} \tag{3.35}$$

Cette formulation, similaire à celle trouvée par Buscaglia et Ausas [77] pour traiter le même genre de problème, ne prend pas en compte l'incompressibilité de l'écoulement donnée par l'équation (3.7a). Pour l'intégrer dans notre problème, on applique la même démarche que précédemment avec le champ des vitesses virtuelles mais pour un champ de pression, en définissant la forme linéaire $\mathcal{Q}$:

$$\forall\ \underline{p},\ \mathcal{Q}(\vec{v},\underline{p}) = \int_\Omega \underline{p}\,\mathrm{div}\,\vec{v}\,\mathrm{d}\Omega = 0$$

Le problème initial est donc ramené à la recherche d'un couple (v,p) tel que, quel que soit le couple des champs virtuels $(\underline{v},\underline{p})$ admissible on ait :

$$\mathcal{A}(\vec{v},p,\underline{\vec{v}},\underline{p}) = \mathcal{L}(\vec{v},p,\underline{\vec{v}}) + \mathcal{Q}(\vec{v},\underline{p}) = 0 \tag{3.36}$$

où $\mathcal{A}$ est définie à partir des fonctions $\mathcal{L}$ et $\mathcal{Q}$.

3.2.5 Les cas plan et axisymétrique

La formulation précédente a été présentée de façon à s'appliquer aussi bien aux écoulements plans qu'axisymétriques. Dans cette partie on développe les opérateurs et les variables qui se différencient dans les deux cas. Ainsi dans le cas plan défini par les variables (x,z) nous avons :

$$\mathbf{grad}(\vec{v}) = \begin{pmatrix} v_{x,x} & 0 & v_{x,z} \\ 0 & 0 & 0 \\ v_{z,x} & 0 & v_{z,z} \end{pmatrix}, \quad \mathrm{div}\,(\vec{v}) = v_{x,x} + v_{z,z}, \quad g = 1, \quad \kappa_{hp} = 0$$

et dans le cas axisymétrique défini par les variables (r,z) on a :

$$\mathbf{grad}(\vec{v}) = \begin{pmatrix} v_{r,r} & 0 & v_{r,z} \\ 0 & v_r/r & 0 \\ v_{z,r} & 0 & v_{z,z} \end{pmatrix}, \quad \mathrm{div}\,(\vec{v}) = v_{r,r} + \frac{v_r}{r} + v_{z,z}, \quad g = r, \quad \kappa_{hp} = 1/r$$

3.3 Discrétisation des équations

La formulation variationnelle (3.36) est résolue à l'aide d'une méthode de Galerkin des voisins naturels, appelée méthode des éléments naturels (NEM). On cherche alors à approcher les champs de vitesse et de pression par une somme discrète de fonctions élémentaires $(\varphi_i)_{i\in\{1,n\}}$ et $(\psi_i)_{i\in\{1,n\}}$ telles que :

$$\vec{v} = \sum_{i=1}^{n} \varphi_i \vec{v}_i \qquad \text{et} \qquad p = \sum_{i=1}^{n} \psi_i p_i \tag{3.37}$$

où les $\vec{v}_i$ et p_i sont les valeurs nodales des vitesses et pression et n le nombre de nœuds. En utilisant la même décomposition pour les champs virtuels, on est ramené à résoudre le problème suivant :

$$\forall(\underline{\vec{v}}_k,\underline{p}_l),\ \sum_{i,j,k,l} \mathcal{A}(\vec{v}_i,p_j,\underline{\vec{v}}_k,\underline{p}_l) = 0 \tag{3.38}$$

Les parties qui suivent présentent la méthode, ses variantes et les applications en mécanique, ainsi que sa mise en œuvre pour la résolution de notre problème par le calcul des intégrales dans le volume et sur le bord.

3.3.1 Méthode des éléments naturels contraints (C-NEM)

La NEM est une méthode de résolution des équations différentielles qui, contrairement à la méthode des éléments finis (FEM), utilise une interpolation du champ des vitesses qui prend en compte une influence relative des plus proches voisins, ce qui lui permet d'être peu sensible à la répartition des nœuds dans le domaine, ou à la distorsion du maillage pour faire le parallèle avec la FEM. Dans cette méthode chaque nœud est associé de manière unique à une cellule, appelée cellule de Voronoï, comme illustré sur la figure 3.10, définie par les plus proches voisins. Elle se distingue également des méthodes sans maillage comme la SPM (smooth particles hydrodynamics) par la possibilité d'imposer rigoureusement des conditions aux limites essentielles (vitesses) ou naturelles (forces). La NEM fut introduite par Traversoni en 1994 [79], mais les premières applications de cette méthode à mi-chemin entre les méthodes avec maillage et sans maillage ont été faites par Braun et Sambridge en 1995 [80], qui étudiaient des écoulements de Stokes bidimensionnels. Elle a ensuite été appliquée à la mécanique des solides par Sukumar et al. en 1998 [81] pour des applications diverses.

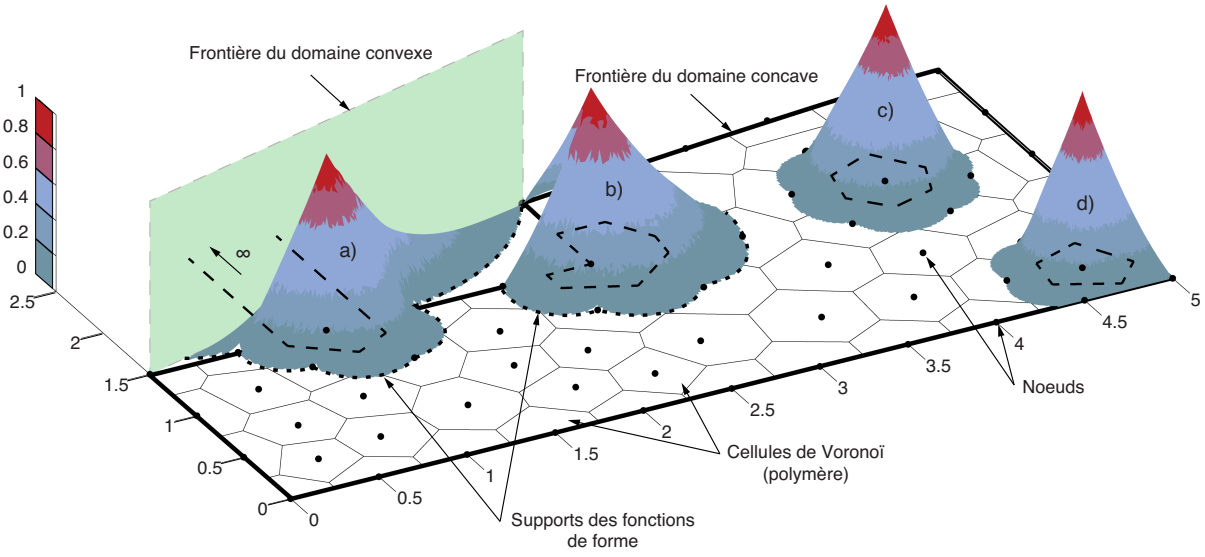


FIGURE 3.10 – Exemple de discrétisation du domaine par les cellules de Voronoï et des nœuds associés (points noirs). Les fonctions de Sibson sont présentées sur le bord non-convexe sans support contraint (a), avec support contraint (b), dans le domaine loin du bord (c) et proche du bord (d). Les cellules de Voronoï où sont construites les fonctions de forme sont représentées en traits gras discontinus et les supports des fonctions des cas (a) et (b) sont tracées en pointillé.

Plusieurs variantes de cette méthode existent pour tenir compte des frontières non convexes, comme la α-NEM de Cueto et al. [82] qui a été appliquée à la dynamique des fluides par González et al. [83], ou la C-NEM d'Yvonnet et al. [84] utilisée dans notre cas. Cette dernière applique un critère de visibilité pour sélectionner les voisins naturels, ce que ne fait pas la NEM, afin de traiter des domaines non convexes comme rencontrés en nanoimpression. La figure 3.10

présente cette différence, où l'on voit le domaine découpé en cellules et dont la frontière est mise en évidence en trait gras pour le domaine concave, et le plan vert qui matérialise la zone où les frontières concave et convexe (construite sur le même domaine) se distinguent. Avec la NEM, c'est cette deuxième frontière qui est vue par les supports des fonctions de forme dont la géométrie est complexe et qui sont représentés par des pointillés sur les cas (a) et (b), et donne des fonctions qui sortent du domaine d'étude comme on le voit entre la frontière concave (traits gras) et le plan vert pour le cas (a). Avec la C-NEM ces supports sont tronqués avec la frontière concave comme illustré en (b), et les fonctions de forme ont la particularité d'être linéaires sur le bord. La C-NEM a été utilisée par Ata et al. [85] et Darbani et al. [86] pour simuler des écoulements en eau peu profonde, puis par Defauchy et al. [87] pour la simulation du procédé de frittage de poudre de polymère avec la prise en compte de la tension de surface, mais sans contact avec un solide. Ce dernier exemple et ceux traités par González et al. [83] ou Cueto et al. [88], démontrent la capacité naturelle de la NEM à pouvoir gérer des écoulements avec une surface libre, en particulier avec une approche de type lagrangienne. Tous ces avantages font de la NEM un bon candidat pour la simulation des écoulements de fluide, et plus particulièrement pour son implémentation dans un code pour la nanoimpression.

L'implémentation de la C-NEM que l'on propose ici utilise une formulation mixte définie par la formulation faible (3.36), où les trois variables (v_x, v_y, p) sont introduites en chaque nœud. Les nœuds sont répartis sur le domaine et sur la frontière, et les cellules de Voronoï résultent de cette répartition. Le calcul explicite des différentes intégrales de volume et de bord sur ces cellules, ou frontières de cellule, les approximations et interpolations faites pour résoudre nos équations sont présentées ci-dessous. Pour alléger la présentation, les intégrales sont calculées uniquement dans le cas de la déformation plane.

3.3.2 Les intégrales de volume

Dans la formulation faible, deux intégrales de volume sont présentes :

$$\int_\Omega \left[2\eta(\dot{\gamma}_{eq}, T)\mathbf{D}(\underline{\vec{v}}) : \mathbf{D}(\vec{v}) - p\,\mathrm{div}\,(\underline{\vec{v}})\right] \mathrm{d}\Omega \tag{3.39}$$

qui correspond à la puissance virtuelle des efforts intérieurs, et :

$$\int_\Omega \underline{p}\,\mathrm{div}\,(\vec{v})\,\mathrm{d}\Omega \tag{3.40}$$

qui traduit la condition d'incompressibilité.

L'intégration sur le domaine s'obtient par la sommation des intégrales sur toutes les cellules de Voronoï. Le champ des vitesses est interpolé avec les fonctions de Sibson [89] qui sont continues, et leur intégration est effectuée avec le schéma d'intégration nodal stabilisé défini par Chen et al. [90]. Ce schéma d'intégration revient à supposer que les vitesses de déformations sont constantes par cellules. Par conséquent la viscosité $\eta(\dot{\gamma}_{eq})$ est constante par cellule pour le problème non-linéaire. En se ramenant à une cellule, ce schéma approché consiste en pratique à supposer que la moyenne d'un produit est égale au produit des moyennes, de façon à ce que l'on ait sur la $i^{\text{ème}}$ cellule de Voronoï d'aire S_i :

$$\frac{1}{S_i}\int_{S_i} \left[\mathbf{D}(\underline{\vec{v}}) :\, \mathbf{D}(\vec{v})\right] \mathrm{d}\Omega \approx \left(\frac{1}{S_i}\int_{S_i} \mathbf{D}(\underline{\vec{v}})\,\mathrm{d}\Omega\right) \,:\, \left(\frac{1}{S_i}\int_{S_i} \mathbf{D}(\vec{v})\,\mathrm{d}\Omega\right) \tag{3.41}$$

On utilise ensuite le théorème de la divergence pour se ramener au calcul des déformations moyennes par une intégration sur le bord des cellules, ce qui revient à déterminer la valeur moyenne du gradient des fonctions de forme $\nabla\tilde{\varphi}$ sur chaque cellule i. En utilisant les notations en colonnes et en notant $\tilde{f}$ la valeur moyenne d'une grandeur f, on a :

$$\tilde{\mathbf{D}}(\vec{v}) = \begin{bmatrix} \tilde{\dot{\varepsilon}}_{xx} \\ \tilde{\dot{\varepsilon}}_{yy} \\ \sqrt{2}\,\tilde{\dot{\varepsilon}}_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cdots & \tilde{\varphi}_{i,x} & 0 & \cdots \\ \cdots & 0 & \tilde{\varphi}_{i,y} & \cdots \\ \cdots & \frac{1}{\sqrt{2}}\tilde{\varphi}_{i,y} & \frac{1}{\sqrt{2}}\tilde{\varphi}_{i,x} & \cdots \end{bmatrix} . \begin{bmatrix} \vdots \\ V_{ix} \\ V_{iy} \\ \vdots \end{bmatrix} = B_g^T.V \tag{3.42}$$

où B_g^T est la transposée de la matrice B_g contenant le gradient moyen des fonctions de forme, et V le vecteur des vitesses nodales. De même la divergence est calculée à l'aide des valeurs moyennes du gradient des fonctions de forme et l'on obtient :

$$\tilde{\mathrm{div}}\,(\vec{v}) = \tilde{\dot{\varepsilon}}_{xx} + \tilde{\dot{\varepsilon}}_{yy} = \begin{bmatrix} \cdots & \tilde{\varphi}_{i,x} & \tilde{\varphi}_{i,y} & \cdots \end{bmatrix} . \begin{bmatrix} \vdots \\ V_{ix} \\ V_{iy} \\ \vdots \end{bmatrix} = B_d^T.V \tag{3.43}$$

avec B_d matrice de calcul de la divergence. Les routines fournies par Illoul [91] permettent de calculer les gradients des fonctions de forme de Sibson pour un maillage donné.

Parallèlement, la pression est prise constante par cellule. González et al. [83] ont montré que cette combinaison de différents schémas d'intégration ne satisfait pas rigoureusement la condition de stabilité de Ladyshenskaya-Babuska-Brezzi [92, 93, 94], mais que néanmoins aucun mode parasite n'a été détecté dans plusieurs applications à des problèmes d'écoulements incompressibles plans, ce que nous constatons aussi dans nos travaux. Ainsi on écrit :

$$p = \sum_i \psi_i P_i = N^T.P \qquad \text{avec} \begin{cases} \psi_i(x) = 1 \text{ si } x \in S_i, \\ 0 \text{ sinon.} \end{cases} \tag{3.44}$$

avec N la matrice des fonctions de forme pour la pression et P le vecteur des pressions nodales. On en déduit l'expression suivante des deux intégrales de volume :

$$\begin{aligned} \int_\Omega \left[2\eta\mathbf{D}(\underline{\vec{v}}) : \mathbf{D}(\vec{v}) - p\ \mathrm{div}\,(\underline{\vec{v}})\right] \mathrm{d}\Omega &= \underline{V}^T . \sum_i 2\eta B_g . B_g^T S_i V - \underline{V}^T . \sum_i B_d . N^T S_i P \\ &= \underline{V}^T . \left(K_{visq} V + C_{div} P\right) \end{aligned}$$

et :

$$\int_\Omega \underline{p}\ \mathrm{div}\,(\vec{v})\,\mathrm{d}\Omega = \underline{P}^T . \sum_i N . B_d^T S_i V = \underline{P}^T \left(C_{div}\right)^T V \tag{3.45}$$

Ici la matrice K_{visq} correspond à la matrice de rigidité due aux forces visqueuses et C_{div} la matrice de calcul de la divergence moyenne. Dans le cas d'un comportement rhéofluidifiant, la matrice K_{visq} dépend de la vitesse V à travers la viscosité $\eta(\dot{\gamma}_{eq})$.

3.3.3 Intégration au bord du domaine

Sukumar et al. [81] ont montré que les fonctions de forme de Sibson donnaient lieu à une interpolation linéaire sur la frontière des domaines convexes pour la NEM. Cette propriété est également vérifiée par Yvonnet et al. [84] dans le cas des domaines non-convexes pour la C-NEM. Ainsi les fonctions (φ_j) sont linéaires sur Γ et nous permettent d'intégrer exactement les conditions aux limites, segment par segment.

Dans ce qui suit, on établit les matrices élémentaires pour chacune des conditions aux limites. L'indice i désigne un nœud de la frontière qui est toujours orientée dans le sens anti-horaire. L'indice i désigne également l'élément compris entre les nœuds i et $i+1$. Comme il n'y a pas d'auto-intersection de la surface libre cette notation est sans ambiguïté. Pour la pression extérieure, supposée constante, nous avons :

$$\int_i^{i+1} p_0 \underline{\vec{v}}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma = \underline{V} \int_i^{i+1} p_0 . \begin{bmatrix} \vdots & \vdots \\ \varphi_i & 0 \\ 0 & \varphi_i \\ \varphi_{i+1} & 0 \\ 0 & \varphi_{i+1} \\ \vdots & \vdots \end{bmatrix} \vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma \tag{3.46}$$

Sur un segment de la frontière, la normale est supposée constante et l'on a

$$\int_i^{i+1} \varphi_i\,\mathrm{d}\Gamma = \int_i^{i+1} \varphi_{i+1}\,\mathrm{d}\Gamma = L_i/2 \tag{3.47}$$

avec L_i la longueur du segment, ce qui donne :

$$\int_i^{i+1} p_0 \underline{\vec{v}}.\vec{n}\,\mathrm{d}\Gamma = \underline{V}^T . \frac{p_0 L_i}{2} . \begin{bmatrix} \vdots \\ n_x^i \\ n_y^i \\ n_x^i \\ n_y^i \\ \vdots \end{bmatrix} = \underline{V}^T . F_{press}^i \,. \tag{3.48}$$

F_{press}^i est le vecteur des efforts généralisés de la pression extérieure entre les nœuds i et $i+1$, et le vecteur global est donné par : $F_{press} = \sum_i F_{press}^i$. Le terme associé à la tension de surface quant à lui devient :

$$\gamma \int_i^{i+1} \vec{t}.(\mathbf{grad}\underline{\vec{v}}).\vec{t}\,\mathrm{d}\Gamma = \gamma \int_i^{i+1} \underline{v}_{t,t}\,\mathrm{d}\Gamma = \gamma \int_i^{i+1} (\underline{\vec{v}}.\vec{t}\,)_{,t}\,\mathrm{d}\Gamma \tag{3.49}$$

où $f_{,t}$ désigne la dérivée de la fonction f par rapport à l'abscisse curviligne t le long du bord qui se confond avec la coordonnée tangente. Toujours en supposant que le vecteur tangent est constant sur l'élément de longueur L_i on trouve :

$$\varphi_{i,t} = -\varphi_{i+1,t} = -\frac{1}{L_i} \quad \text{et} \quad \int_i^{i+1} \varphi_{i,t}\,\mathrm{d}\Gamma = -\int_i^{i+1} \varphi_{i+1,t}\,\mathrm{d}\Gamma = -1 \tag{3.50}$$

dans le sens de parcours $i \to i+1$. On en déduit alors :

$$\gamma \int_i^{i+1} \vec{t}.(\mathbf{grad}\underline{\vec{v}}).\vec{t}\,\mathrm{d}\Gamma = \underline{V}^T \gamma \begin{bmatrix} \vdots \\ -t_x^i \\ -t_y^i \\ t_x^i \\ t_y^i \\ \vdots \end{bmatrix} = \underline{V}^T.F_{tens}^i\,. \tag{3.51}$$

F_{tens}^i est le vecteur des efforts généralisés de la tension de surface entre les nœuds i et $i+1$, et on définit le vecteur des efforts généralisés de la tension de surface : $F_{tens} = \sum_i F_{tens}^i$.

Enfin, il reste le terme de Navier qui, lui, ne s'intègre pas nécessairement dans le vecteur force puisqu'il fait intervenir à gauche les vitesses virtuelles et à droite les vitesses réelles des points du fluide :

$$\int_{\Gamma_S} \frac{1}{\beta}(\vec{v} - \underline{\vec{v}}_S).\vec{t} \otimes \vec{t}.(\vec{v} - \vec{v}_S)\,\mathrm{d}\Gamma \tag{3.52}$$

où $\otimes$ désigne le produit tensoriel. Il y aura nécessairement un terme qui s'intègrera dans la matrice de rigidité. De plus, pour un point M du fluide à l'interface fluide-solide, on interprète $\underline{\vec{v}}_S$ et $\vec{v}_S$ comme les vitesses d'un point coïncidant avec M mais appartenant au solide. En pratique ces points n'existent pas, mais permettent de décomposer ces vitesses de la même manière que les champs $\underline{\vec{v}}$ et $\vec{v}$. On est donc ramené au calcul de quatre intégrales similaires à celle-ci :

$$\int_{\Gamma_S} \frac{1}{\beta}\ \underline{\vec{v}}.\vec{t} \otimes \vec{t}.\vec{v}\,\mathrm{d}\Gamma \tag{3.53}$$

Contrairement aux intégrales précédentes, la tangente en un nœud est définie comme la tangente à l'élément du solide auquel il appartient. On connaît donc la valeur nodale des tangentes, et on supposera ici que la tangente évolue linéairement sur un segment. Ainsi, entre les nœuds i et $i+1$ sur l'interface, en supposant β constant et en posant :

$$P = \begin{bmatrix} \vdots & \vdots \\ \varphi_i & 0 \\ 0 & \varphi_i \\ \varphi_{i+1} & 0 \\ 0 & \varphi_{i+1} \\ \vdots & \vdots \end{bmatrix}, \quad T_S = \begin{bmatrix} \vdots \\ t_x^i \\ t_y^i \\ t_x^{i+1} \\ t_y^{i+1} \\ \vdots \end{bmatrix} \quad \vec{v} = P^T.V, \quad \vec{t} = P^T.T_S \tag{3.54}$$

on a :

$$\int_i^{i+1} \frac{1}{\beta}\underline{\vec{v}}.\vec{t} \otimes \vec{t}.\vec{v}\,\mathrm{d}\Gamma = \underline{V}^T.\left(\frac{1}{\beta}\int_i^{i+1} P.P^T.T_S.T_S^T.P.P^T\,\mathrm{d}\Gamma\right)V \tag{3.55}$$

On pose $Q = P.P^T$, on note Q_k les lignes de Q. En remarquant que :

$$P.P^T.T_S = \begin{pmatrix} \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \\ \dots & T_S^T & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & T_S^T & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & T_S^T & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & T_S^T & \dots \\ & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} . \begin{bmatrix} Q_1^T \\ \vdots \\ Q_n^T \end{bmatrix} = \mathcal{T}. \begin{bmatrix} Q_1^T \\ \vdots \\ Q_n^T \end{bmatrix} \tag{3.56}$$

il vient :

$$\int_i^{i+1} \frac{1}{\beta}\underline{\vec{v}}.\vec{t}\otimes\vec{t}.\vec{v}\,\mathrm{d}\Gamma = \underline{V}^T.\frac{1}{\beta}\mathcal{T}.\left(\int_i^{i+1}\begin{bmatrix} Q_1^T \\ \vdots \\ Q_n^T \end{bmatrix}.\begin{bmatrix} Q_1^T \\ \vdots \\ Q_n^T \end{bmatrix}^T \mathrm{d}\Gamma\right).\mathcal{T}^T.V \tag{3.57}$$

$$= \underline{V}^T.K_{nav}^i.V \tag{3.58}$$

Le calcul de K_{nav}^i nécessite alors celui de trois intégrales qui sont :

$$\int_i^{i+1} \varphi_i^4\,\mathrm{d}\Gamma = \int_i^{i+1} \varphi_{i+1}^4\,\mathrm{d}\Gamma = \frac{12}{60}L_i$$
$$\int_i^{i+1} \varphi_i\varphi_{i+1}^3\,\mathrm{d}\Gamma = \int_i^{i+1} \varphi_i^3\varphi_{i+1}\,\mathrm{d}\Gamma = \frac{3}{60}L_i$$
$$\int_i^{i+1} \varphi_i^2\varphi_{i+1}^2\,\mathrm{d}\Gamma = \frac{2}{60}L_i$$

et la matrice globale s'obtient encore par sommation : $K_{nav} = \sum_i K_{nav}^i$. Cette matrice doit être intégrée quatre fois au système global d'après le développement de l'expression (3.52), ce qui sera détaillé dans la partie suivante dédiée à l'assemblage. Lorsque β n'est plus constant (dans le cas rhéofluidifiant par exemple), on le suppose constant par cellule et le calcul précédent est encore valide. Lors de la résolution itérative, cette matrice est également actualisée.

Au final, les intégrales sur la frontière du domaine donnent deux vecteurs colonnes F_{press} et F_{tens} et une matrice de rigidité carrée K_{nav} tous de hauteur 2×nombre de nœuds.

3.3.4 Sommation sur les points C_i

L'application des forces nodales est beaucoup plus simple, puisqu'elle ne nécessite pas de calcul. Au point i, seul φ est non nul et vaut 1. Ainsi pour les efforts sur un nœud triple C_i on a :

$$\varepsilon\gamma cos(\theta_S)\underline{v}_{St}|_{C_i} = \underline{V}^T.\varepsilon\gamma cos(\theta_S)\begin{bmatrix} \vdots \\ t_{Sx} \\ t_{Sy} \\ \vdots \end{bmatrix} = \underline{V}^T.F_{wet}^i\,. \tag{3.59}$$

F_{wet}^i est le vecteur des efforts généralisés des forces de mouillage sur le nœud i, et le vecteur des efforts généralisé global des efforts de mouillage est obtenu par sommation : $F_{wet} = \sum_i F_{wet}^i$.

3.4 Assemblage et résolution du système matriciel

L'assemblage, en partie traité dans la partie précédente pour le vecteur force, a pour objectif de rassembler les différentes matrices $(K_{visq}, K_{nav}, C_{div}, F_{press}, F_{tens}, F_{wet})$ calculées précédemment pour construire un système matriciel du type $K.U = F$, où K est appelée matrice de rigidité, F vecteur force généralisé et U vecteur des composantes nodales qui regroupe naturellement les vitesses et les pressions, et qui n'est pas inversible tant que les conditions aux limites en vitesse n'ont pas été prises en compte. La prise en compte de ces conditions passe

par la décomposition du système global et la recherche d'un champ des inconnues virtuelles admissibles à 0. Elle est suivie par deux étapes d'assemblage, la première servant à obtenir les équations indépendantes du système, la seconde permettant de résoudre le problème avec un effort résultant donné sur le moule. Cette partie présente le principe de décomposition du système global, les deux étapes d'assemblage manquantes et la méthode de résolution.

3.4.1 Décomposition des matrices pour la résolution

Avec les notations précédentes, la formulation variationelle discrétisée peut être reformulée de la manière suivante :

$$\forall\ \underline{U},\ \underline{U}^T.(K.U - F) = 0 \tag{3.60}$$

Pour résoudre ce système, on cherche U cinématiquement admissible, c'est-à-dire, qui vérifie les conditions aux limites en vitesse, à savoir les équations de non pénétration dans le solide ou dans un axe de symétrie. U peut donc être séparé en deux parties telles que :

$$U = \begin{bmatrix} U_i \\ U_c \end{bmatrix} \tag{3.61}$$

où U_i est l'ensemble des valeurs nodales inconnues et U_c celles connues. La matrice K est alors décomposée suivant la même méthode :

$$K = \begin{bmatrix} K_{ii} & K_{ic} \\ K_{ci} & K_{cc} \end{bmatrix} \tag{3.62}$$

Pour que le problème soit bien posé, il faut qu'en un nœud donné soit la vitesse, soit la force soit imposée, ce qui impose au vecteur force généralisé d'avoir une structure inverse de celle de U :

$$F = \begin{bmatrix} F_c \\ F_i \end{bmatrix} \tag{3.63}$$

Cette décomposition permet d'obtenir deux systèmes d'équations, celui de la première ligne où seul U_i est inconnu, et le second où U_i et F_i sont inconnus. Si l'on souhaite résoudre complètement le système, on doit dans un premier temps résoudre la première ligne, puis la seconde par substitution des vitesses calculées. Dans notre cas, seule la première équation nous intéresse, et on l'obtient en retirant la ligne inférieure du système. Du point de vue du formalisme, cela revient à chercher le champ test $\underline{U}$ cinématiquement admissible à 0, c'est-à-dire, $\underline{U}_c = 0$, ce qui supprime la seconde équation de notre système.

Nous sommes finalement amenés à résoudre le système suivant :

$$\forall\ \underline{U}_i,\ \underline{U}_i^T.(K_{ii}.U_i - F_c + K_{ic}.U_c) = 0 \tag{3.64}$$

Si le problème est bien posé (pas de mouvement de corps rigide possible), K_{ii} est inversible et l'équation précédente admet une unique solution :

$$U_i = K_{ii}^{-1}.(F_c - K_{ic}.U_c) \tag{3.65}$$

Toute cette démarche nécessite d'avoir des équations indépendantes et de pouvoir identifier une variable nodale comme connue ou inconnue. Comme nous avons construit notre système dans le repère global et que sur la frontière d'un solide par exemple ce sont les vitesses normales que l'on doit imposer ($v_n(fluide) = v_n(solide)$), ces résultats ne peuvent pas être appliqués directement et une première étape d'assemblage est donc effectuée pour obtenir des équations indépendantes, qui est présentée ci-après.

3.4.2 Bases locales et équations indépendantes

Pour obtenir un système d'équations indépendantes on modifie le repère d'étude des nœuds en contact avec un solide, pour le champ des vitesses et le champ virtuel. On note $R(\theta_i)$ la matrice de passage de la base globale à la base locale $(\vec{t}, \vec{n})$ au nœud i. La matrice de rigidité dans le nouveau repère est donnée par :

$$K_{visq}^{loc} = \left(\prod_i R^T(\theta_i) \right) K_{visq} \left(\prod_i R(\theta_i) \right) \tag{3.66}$$

La même opération est effectuée pour K_{nav}, sur le vecteur force :

$$F^{loc} = \left(\prod_i R^T(\theta_i) \right) (F_{press} + F_{tens} + F_{wet}) \tag{3.67}$$

et sur la matrice de calcul de la divergence :

$$C_{div}^{loc} = C_{div}. \left(\prod_i R^T(\theta_i) \right) \tag{3.68}$$

De façon implicite, le vecteur des inconnues de vitesse comprendra les vitesses :

- des nœuds du domaine n'appartenant pas à la frontière, v_{int},
- des nœuds de la surface libre, v_{lib},
- normales sur les axes de symétrie, v_{An},
- normales sur les solides, v_{Sn},
- tangentielles sur les axes de symétrie, v_{At}, et
- tangentielles sur les solides, v_{St}.

On adopte alors la notation suivante pour le vecteur vitesse :

$$\left(V^{loc}\right)^T = \left[\begin{array}{cccccc} v_{int} & v_{lib} & v_{An} & v_{Sn} & v_{At} & v_{St} \end{array} \right] \tag{3.69}$$

et la forme équivalente pour le champ test. Cette notation nous permet d'expliciter les vitesses coïncidentes des nœuds fictifs appartenant au fluide mais ayant la vitesse du solide, mentionnées dans la partie 3.3.3 page 54 :

$$\left(V_{sol}^{loc}\right)^T = \left[\begin{array}{cccccc} v_{int} & v_{lib} & v_{An} & v_{Sn}^{sol} & v_{At} & v_{St}^{sol} \end{array} \right] \tag{3.70}$$

et nous permet de calculer la puissance dissipée par les glissements de Navier :

$$\left(\left(\underline{V}^{loc}\right)^T - \left(\underline{V}_{sol}^{loc}\right)^T \right) .K_{nav}^{loc}. \left(V^{loc} - V_{sol}^{loc} \right) \tag{3.71}$$

Nous avons maintenant un système dont toutes les composantes peuvent être identifiées comme connues ou inconnues, et pouvons appliquer la méthode de décomposition. Ce système conviendrait si nous devions uniquement imposer des conditions aux limites nodales (effort et vitesse), mais ne suffit pas pour des conditions aux limites globales, comme par exemple un effort d'impression constant, qui doit prendre en compte les efforts normaux sur les solides, les forces de frottement tangentielles, et des surfaces de contact qui peuvent évoluer au cours du temps. Pour répondre à ce problème, nous effectuons une dernière modification de l'assemblage, présentée ci-dessous.

3.4.3 Condensation du système pour la simulation à effort constant

La simulation à effort constant est une nécessité dans notre cas, puisque ce sont les conditions rencontrées d'un point de vue expérimental. Cette condition aux limites se différencie des conditions en vitesse qui s'appliquent directement aux nœuds. Elle ne suppose pas la répartition des efforts de réaction, elle doit prendre en compte des efforts qui s'appliquent sur une surface non plane éventuellement en des endroits distincts, et elle ne connaît que la force de réaction globale qui doit être satisfaite. Ce problème complexe peut être traité en exploitant le fait que tous les nœuds en contact avec le solide ont des vitesses liées à la vitesse d'un nœud du solide (directement ou par la loi de Navier), qui représente une seule donnée. En prenant la vitesse du nœud où s'applique l'effort résultant et en connectant tous les nœuds de l'interface à ce nœud, l'effort résultant devient un effort nodal pour le nœud d'application de la force, et l'on est ramené à imposer des conditions nodales que l'on sait traiter. Dans notre cas, où les rotations sont bloquées et le solide est en translation, le nœud choisi n'a pas d'importance et le calcul de sa position n'est pas nécessaire. Il suffit simplement d'établir les relations cinématiques, présentées ci-après, entre la vitesse des nœuds de la frontière et celle du solide, les relations de comportement découleront immédiatement de ces relations cinématiques et de la loi de Navier. Cette démarche s'applique également aux axes de symétrie, où toutes les vitesses normales sont égales.

On procède donc à une condensation du système en termes de nombre d'inconnues. Pour cela on remarque que $v_{An}, v_{Sn}, v_{Sn}^{sol}, v_{St}^{sol}$ peuvent être exprimés en fonction uniquement des composantes globales des vitesses des ensembles auxquels ils sont rattachés, soit : $v_{Ax}, v_{Ay}, v_{Sx}, v_{Sy}$, laissant $v_{int}, v_{lib}, v_{At}, v_{St}$ comme seules inconnues indépendantes du problème. On définit alors le nouveau vecteur des vitesses du fluide, dit vecteur réduit :

$$V_{red}^T = \left[\begin{array}{cccccccc} v_{int} & v_{lib} & v_{At} & v_{St} & v_{Ax} & v_{Ay} & v_{Sx} & v_{Sy} \end{array} \right] \tag{3.72}$$

et les matrices de passage P_{red} et P_{red}^{sol} telles que :

$$V^{loc} = P_{red}.V_{red} \qquad V_{sol}^{loc} = P_{red}^{sol}.V_{red} \tag{3.73}$$

Ces matrices contiennent les mêmes informations que les matrices de rotation mais ne sont pas carrées. En injectant ces deux dernières relations dans nos équations, on peut définir les matrices suivantes :

$$\begin{aligned} C &= P_{red}^T.C_{div}^{loc} \\ F &= -P_{red}^T.F^{loc} - F_{ext} \\ K_{rig} &= P_{red}^T.K_{visq}^{loc}.P_{red} + \left(P_{red}^T - \left(P_{red}^{sol} \right)^T \right).K_{nav}^{loc}.\left(P_{red}^T - \left(P_{red}^{sol} \right) \right) \end{aligned} \tag{3.74}$$

avec F_{ext} le vecteur généralisé associé à F_A^n et aux composantes des résultantes $\vec{F}_{ext}$ des efforts extérieurs appliqués sur les ensembles correspondants (solide ou axe de symétrie). On obtient enfin le système à résoudre suivant :

$$\forall\ (\underline{V}_{red}, P^\star),\ \left[\begin{array}{cc} \underline{V}_{red}^T & \underline{P}^T \end{array} \right] . \left(\left[\begin{array}{cc} K_{rig} & C \\ C^T & 0 \end{array} \right] . \left[\begin{array}{c} V_{red} \\ P \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} F \\ 0 \end{array} \right] \right) = 0 \tag{3.75}$$

où l'on reconnaît immédiatement les matrices K,F et U que l'on cherchait à obtenir. La forme de ce système est typique des formulations mixtes, avec une matrice nulle en bas à droite, qui ne l'est plus si l'on introduit un peu de compressibilité dans le comportement du matériau.

On peut maintenant appliquer la méthode de décomposition à ce système et obtenir un système dont la résolution est présentée ci-dessous.

3.4.4 Résolutions linéaire et non-linéaire

La résolution du système précédent se fait soit par inversion directe du système si le problème est linéaire (viscosité constante), soit par la méthode du point fixe pour un problème non linéaire. Une première résolution permet d'avoir un vecteur vitesse initial, qui permet de mettre à jour la viscosité puis la matrice de rigidité K_{rig} afin de commencer la boucle jusqu'à convergence. Cette méthode converge moins vite que des méthodes de type Newton ou quasi-Newton en termes de nombre d'itérations, mais comme le calcul de la matrice tangente n'est pas nécessaire, le temps de calcul d'une itération est moins coûteux. Ainsi, la méthode du point fixe est globalement plus rapide, avec un bon taux de convergence sur l'ensemble des cas qui ont été traités.

La résolution du système nous donne le vecteur V_{red}, que l'on multiplie par la matrice de passage P_{red}, puis par les matrices de rotation $R(\theta_i)$ pour récupérer le vecteur des vitesses nodales dans le repère global. Ces vitesses, avec les pressions nodales calculées, permettent de calculer un certain nombre de grandeurs, comme les vitesses de déformations, les contraintes, les efforts résultants, la divergence du champ de vitesse, la puissance des efforts extérieurs, la puissance dissipée et la viscosité dans le cas non-linéaire. Le champ de vitesse permet également de mettre à jour la géométrie pour avoir par exemple l'évolution de la surface libre et des angles de contact en fonction du temps, mise à jour qui est présentée dans le chapitre suivant.

3.5 Conclusion

Ce chapitre a présenté les différents points de vue qui ont été envisagés dans la littérature pour modéliser le procédé de nanoimpression. Une comparaison détaillée, qui a fait l'objet d'une publication [67], a permis de comparer les modèles analytiques aux simulations numériques. Les résultats principaux de cette étude ont été présentés et ont montré que les modèles analytiques ne pouvaient pas être utilisés pour les géométries que nous envisageons. Les limitations portaient en particulier sur le calcul de la relation entre l'effort appliqué sur un motif et la vitesse d'impression, et nous avons conclu qu'il était nécessaire d'utiliser des modèles plus complexes, ou des simulations numériques, pour simuler le procédé dans des conditions moins restrictives que ce qui se fait actuellement.

Le modèle retenu est celui de la mécanique des milieux continus, en déformation plane ou axisymétrique, avec prise en compte des effets capillaires que sont la tension de surface et le mouillage du polymères sur le solide. Notre modèle pour la force appliquée au point triple rejoint sur les travaux de Deganello [71] mais comporte une composante non nulle dans la direction normale au solide, ce qui n'avait pas été fait par [71], et nous avons montré qu'elle était indispensable puisqu'elle contribuait à l'effort résultant appliqué sur le solide dans l'exemple de la goutte qui peut tenir sur une surface tête en bas. On introduit également le glissement de Navier pour éliminer la singularité qui pourrait exister dans le cas d'un contact collant et du déplacement de la ligne de contact.

La méthode des éléments naturels (C-NEM), qui permet la résolution numérique des équations d'équilibre, regroupées dans une formulation variationnelle mixte, a été présentée. Son utilisation pour résoudre un problème de Stokes avec tension de surface avait déjà été faite par

Defauchy et al. [87]. Notre approche est similaire à celle de cet auteur, mais utilise l'astuce de Ruschak [78] pour ne pas calculer la courbure de l'interface au moment de l'intégration de la tension de surface, et permet d'intégrer naturellement les forces de mouillage aux points triples. À cette nouveauté sont rajoutées les forces de frottement dues au glissement de Navier, la prise en compte d'un comportement faiblement non-linéaire avec une méthode de résolution itérative simple et l'étude des problèmes axisymétriques.

Enfin nous avons montré qu'un assemblage particulier des matrices était nécessaire, avec la projection des équations dans les repères locaux des interfaces solide-fluide pour permettre la résolution du système, et la condensation du système matriciel pour effectuer des simulations à effort résultant imposé, contribution non négligeable pour pouvoir simuler le procédé de nanoimpression dans des conditions proches des conditions expérimentales.

Chapitre 4

NanoNem, un outil de simulation pour la nanoimpression

Les travaux présentés dans le chapitre précédent nous permettent de calculer les champs de vitesse et de pression pour une géométrie à un instant donné, et pour des conditions aux limites bien définies. On souhaite alors utiliser le champ de vitesse calculé pour mettre à jour la géométrie et simuler pas à pas une impression. Nous avons donc mis en place un code de calcul, appelé NanoNem, nous permettant de répondre à ce besoin, mais nous avons également souhaité que ce code puisse servir en dehors du contexte de cette thèse, et être par exemple utilisé par des chercheurs et ingénieurs pour optimiser le procédé. Nous avons donc mis en place un cahier des charges regroupant les besoins des utilisateurs potentiels, rédigé une notice d'utilisation du code et proposé des exemples de validation. Ces différents documents nous ont permis de traiter deux composantes essentielles pour un logiciel, à savoir la fiabilité (la solution calculée est bonne) et la robustesse (le calcul aboutit toujours). La troisième composante qui n'a pas été abordée est la performance (la rapidité du calcul), faute de temps et de compétences, mais les temps de calculs restent raisonnables avec des calculs de 1 heure à quelques jours en fonction du problème traité. Ce chapitre présente donc dans une première partie le cahier des charges qui a motivé la création de NanoNem. Une seconde partie présente le code et son environnement avec le logiciel de maillage et les interfaces homme-machine. Une troisième partie présente l'architecture de NanoNem. Enfin une quatrième partie présente quatre exemples de validation du code.

4.1 Motivation et cahier des charges

Cette thèse s'inscrivant dans un projet industriel, il nous semblait essentiel que les outils de simulation développés pendant ces trois années soient rendus accessibles aux autres chercheurs et ingénieurs de l'entreprise. Nous avons donc établi une liste de critères techniques auxquels devait répondre NanoNem pour résoudre pas à pas un problème d'impression, mais également une liste de critères ergonomiques permettant d'avoir un code de calcul le plus accessible et le plus robuste possible. D'un point de vue technique les critères étaient de répondre au problème posé dans le chapitre précédent, à savoir

- résoudre un problème de Stokes en déformation plane ou en axisymétrique avec une formulation mixte,
- prendre en compte la tension de surface,

– prendre en compte des axes de symétrie et solides avec contact collant ou condition de glissement de Navier,
– prendre en compte un comportement rhéofluidifiant avec la loi de Carreau, et
– prendre en compte la variation de la viscosité avec la température.

Enfin on se limite à un seul matériau fluide éventuellement en contact avec de l'air à pression constante. On se limite également au cas où le polymère, une fois en contact avec un solide, ne peut plus se décoller.

La partie que nous souhaitons mettre en valeur ici sont les critères ergonomiques présentés dans le tableau ci-dessous. Tous ces critères ont été pris en compte pour la conception du code de calcul et quelques-uns sont explicités dans les parties suivantes.

Critère	Description	Spécification
Permettre d'étudier une géométrie quelconque qui soit plane ou axisymétrique	Pas de limitation sur la complexité de la section du motif	La frontière ne doit pas présenter d'angle supérieur à 90°
Permettre de prendre en compte plusieurs solides	Les solides peuvent uniquement se translater	99 solides pris en compte au maximum
Avoir une procédure d'installation simple et multiplateforme	La compilation et l'installation des fonctions utiles au code de calcul doivent se faire en une étape	Installation avec une commande unique sous Windows ou Unix
Permettre le lancement de plusieurs simulations en série	Pouvoir charger plusieurs maillages à l'exécution de NanoNem	Pas de limite du nombre de simulations
Avoir un fichier interface qui permette d'interpréter le maillage pour NanoNem	Fichier texte `.cnm` comme interface homme-machine	Modifiable avec un éditeur de texte
Pouvoir simuler plusieurs étapes qui se succèdent avec différentes conditions aux limites en vitesse et en effort	On doit pouvoir simuler une impression avec par exemple un changement d'effort presseur	Pas de limitation du nombre d'étapes
Pouvoir choisir un critère d'arrêt de la simulation en temps ou en espace	Si on ne connaît pas la durée de l'impression mais que l'on sait quelle épaisseur résiduelle on veut atteindre, on doit pouvoir arrêter la simulation en surveillant la position d'un nœud	Critère de temps, de translation d'un nœud suivant $\vec{x}$ ou suivant $\vec{y}$
allez à la page suivante		

Critère	Description	Spécification
Pouvoir gérer le nombre de sauvegardes par étape		2 sauvegardes minimum par étapes
Pourvoir modifier simplement l'échelle de la simulation	Un même maillage doit pouvoir servir à simuler le même problème à plusieurs échelles	Modification du fichier interprétation
Contrôler les densités de nœuds lors de l'écoulement	Les zones finement maillées dans la configuration initiale doivent le rester au cours de la simulation	Correction du champ des vitesses sur la frontière et dans le domaine
Avoir deux fichiers journaux	Suivre l'avancement du calcul, la date des sauvegardes et les messages d'erreur de la simulation	Un fichier progression et un fichier simulation
Pouvoir extraire les résultats de calcul	Extraire l'historique d'une grandeur ou un champ à un instant donné	Interface graphique et extraction sous forme de fichier `.txt`
Pouvoir faire un film des résultats	Film à cadrage fixe ou mobile autour d'un nœud avec une échelle de couleur fixe	Fichier `.avi` non compressé
Pouvoir tracer un champ scalaire à un instant donné		Interface graphique avec sélection des résultats, du champ scalaire et de l'incrément de temps
Enregistrer le chemin du maillage ou de la sauvegarde étudié(e)	Faciliter la navigation de l'utilisateur	Enregistrement centralisé pour toute les fonctions
Pouvoir récupérer et exploiter les sauvegardes si la simulation est interrompue		Fonction de récupération des données
Avoir une notice et des exemples de base	Dossiers contenant des exemples prêts à être simulés	Exemples liés à la notice
Calcul automatique de l'incrément de temps	La stabilité de la simulation ne doit pas être réglée par l'utilisateur	L'utilisateur doit pouvoir accélérer ou ralentir globalement le calcul

4.2 Le code et son environnement

L'environnement de NanoNem est constitué du logiciel GMSH proposé par Geuzaine et Remacle [95] permettant de construire la géométrie et le maillage associé, du logiciel Matlab [96] pour exécuter NanoNem et ses fonctions de post-traitement, et d'un fichier d'interprétation du maillage faisant la liaison entre GMSH et NanoNem. Cette partie présente les fichiers qui doivent être créés pour lancer une simulation et les résultats que l'on peut extraire. Pour une

présentation exhaustive de la construction de ces fichiers, se référer au guide d'utilisation mis en annexe.

4.2.1 Création des nœuds sous GMSH

GMSH permet de créer assez facilement des surfaces (géométries planes même de formes complexes), de les mailler et de créer des ensembles de nœuds. La création de la géométrie peut se faire à partir de l'interface graphique ou en définissant à la main les différentes entités dans le fichier `.geo` (à ouvrir à l'aide d'un éditeur de texte). La première méthode a l'avantage d'être interactive et efficace pour des géométries simples, mais trouve vite ses limites dès lors que l'on a des nœuds de deux géométries qui se superposent (dans le cas d'un solide initialement en contact avec le polymère par exemple). La deuxième méthode est donc celle exploitée dans nos exemples et dans le guide d'utilisation. Le fichier `.geo` contient la définition analytique des courbes et surfaces (lignes, arcs de cercles, courbes splines), les groupes d'éléments qui décrivent un même ensemble physique (matériau, surface libre, solide) et les paramètres de taille des éléments sur les contours. GMSH permet de générer un maillage à partir de la géométrie créée qui sera enregistré dans un fichier `.msh`.

4.2.2 Interface homme-machine

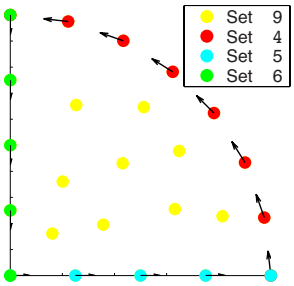


FIGURE 4.1 – Figure obtenue avec la fonction `Read_geometry.m` pour la visualisation des ensembles de nœuds et de l'orientation du contour.

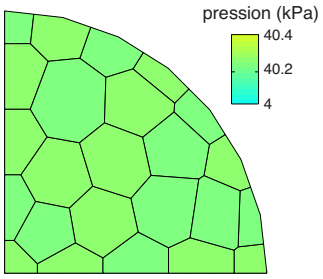


FIGURE 4.2 – Figure obtenue avec la fonction `Plot_cnem.m` pour la visualisation d'un champ (ici la pression) sur le domaine.

```
**CL_CINEMATIQUE
*set=6,type=sym,u=0
*set=5,type=sym,v=0
**END_CL_CINEMATIQUE

**CL_EFFORT
*set=4,p=0
**END_CL_EFFORT

**MATERIAU
*set=9
*Eta=1e4
*Gamma=40e-3
**END_MATERIAU

**PARAM_SIMULATION
*Cond=time=1
*Save=2
*Echelle=1e-6
**END_PARAM_SIMULATION
```

Le fichier `.msh` sera interprété par un fichier `.cnm` regroupant une liste d'instructions permettant de décrire les conditions aux limites en vitesse et en effort, les propriétés du matériau, les paramètres de sauvegarde, le critère d'arrêt de la simulation et le cas d'étude (plan ou axisymétrique). Pour construire ce fichier la fonction `Read_geometry.m` a été créée permettant d'afficher les différents groupes de nœuds produits dans GMSH comme présenté sur la figure 4.1 avec son fichier interprétation. Dans cet exemple nous voyons que l'ensemble 6 est défini comme un axe de symétrie avec une vitesse horizontale nulle (u=0), l'ensemble 5 également mais avec une vitesse verticale nulle (v=0) et qu'une pression extérieure nulle est appliquée sur l'ensemble 4 (qui sera détecté comme une surface libre par NanoNem). L'ensemble 9 (qui contient aussi les nœuds du bord) définit le matériau avec un comportement visqueux linéaire (seul η est renseigné) et possédant une énergie de surface $\gamma = 40$ mN/m. La dernière partie définit les conditions de simulation avec une durée de 1 seconde et 2 sauvegardes. L'instruction `Echelle` indique que toutes les dimensions du maillage sont exprimées en micromètres.

4.2.3 Post-traitement des données

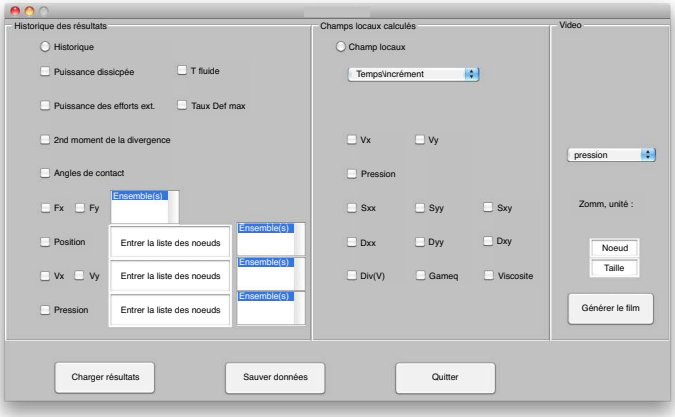


FIGURE 4.3 – Interface de post-traitement pour NanoNem permettant d'extraire l'historique d'une grandeur ou la valeur d'un champ sur tout le domaine sous forme de fichier texte, ou de créer une vidéo.

Les outils de post-traitement de NanoNem sont constitués de la fonction `Plot_cnem.m` pour visualiser un champ scalaire sur l'ensemble du domaine à un instant donné comme présenté sur la figure 4.2, et d'une interface de post-traitement présentée sur la figure 4.3 qui se veut intuitive et permettant d'avoir l'historique d'une grandeur (position, vitesse, pression, angle de contact, etc.) en un ou plusieurs nœuds, ou le champ de pression, vitesse, vitesse de déformation, contrainte à un instant donné sur le domaine d'étude. Ces résultats sont imprimés dans un fichier texte du même nom que la sauvegarde. Différents boutons permettent de charger le fichier de sauvegarde, sauver les données, ou encore faire une vidéo des résultats avec des options de cadrage.

4.3 Structure et fonctionnement de NanoNem

NanoNem fonctionne de façon relativement linéaire en répétant à chaque pas de calcul les mêmes opérations qui, en dehors de l'étape de résolution du problème de mécanique, consistent à gérer des listes de nœuds, les conditions qui s'y rattachent et les sauvegardes. Par exemple les opérations de gestion lui permettent de connaître quels sont les points en contact avec un solide, quels points vont entrer en contact avec un solide, quels sont les points triples ou encore à quel moment on doit effectuer une sauvegarde. Cette partie présente une vue d'ensemble de l'architecture du code et les opérations principales qui sont faites en dehors de la résolution du système.

4.3.1 Architecture du code

L'organisation globale du code est présenté sur la figure 4.4. Dans la phase d'initialisation (a) on lit le fichier maillage et le fichier interprétation, et l'on met en place les listes de nœuds rattachées à chaque condition aux limites. Des ensembles supplémentaires dits "interfaces" sont créés pour les nœuds de la surface libre qui seront en contact avec le moule. Ces sous-ensembles sont transparents pour l'utilisateur et sont gérés par le code.

Les cases "Calcul des matrices" et "Résolution" de l'organigramme (b) correspondent aux travaux présentés dans la partie précédente. Les cases "Calcul du champ de vitesse corrigé" et "Calcul de l'incrément de temps" sont présentées ci-après. Les cases vertes correspondent aux fonctions déjà existantes fournies par Illoul [91].

4.3.2 Modification du champ de vitesse pour la mise à jour de la géométrie

Le champ de vitesse calculé à la suite de la résolution du système peut ne pas être celui utilisé pour mettre à jour la position des nœuds. En effet, les nœuds à l'intérieur du domaine peuvent être placés arbitrairement, ce qui s'apparente à un remaillage, la seule exigence étant que la surface libre soit mise à jour conformément au champ de vitesse solution. On devra donc obéir à celui-ci pour le déplacement des nœuds de cette surface normalement à celle-ci, mais on pourra les déplacer arbitrairement le long de celle-ci. Le champ de vitesse va donc être modifié, sur le bord puis dans le domaine, afin que les nœuds gardent globalement la même répartition tout au long de la simulation. En effet, avec le champ de vitesse brut, si l'on utilise un maillage fin près d'un point triple par exemple, les nœuds du domaine ont tendance à ne pas suivre le point triple dès lors qu'il se déplace de façon importante, ce qui appauvrit la zone en nœuds et dégrade la solution autour du point considéré. Pour résoudre ce problème, nous corrigeons le champ de vitesse pour la mise à jour du domaine, en conservant le champ solution uniquement pour le calcul des vitesses de déformation, des efforts résultants, etc. Dans un premier temps on corrige la vitesse sur la frontière en conservant la composante normale de celle-ci sur la frontière et en modifiant la vitesse tangentielle, cette composante pouvant être modifiée comme on le souhaite sans pour autant changer la géométrie de notre domaine. Dans un second temps on calcule un nouveau champ de vitesse dans le domaine avec la vitesse sur la frontière modifiée, lequel sera utilisé seulement pour déplacer les nœuds intérieurs.

Sur les axes de symétrie et les interfaces : chaque portion de frontière continue est identifiée et les vitesses tangentielles sont interpolées linéairement en fonction des vitesses tangentielles des points extrémités. Pour les interfaces on considère la vitesse de glissement

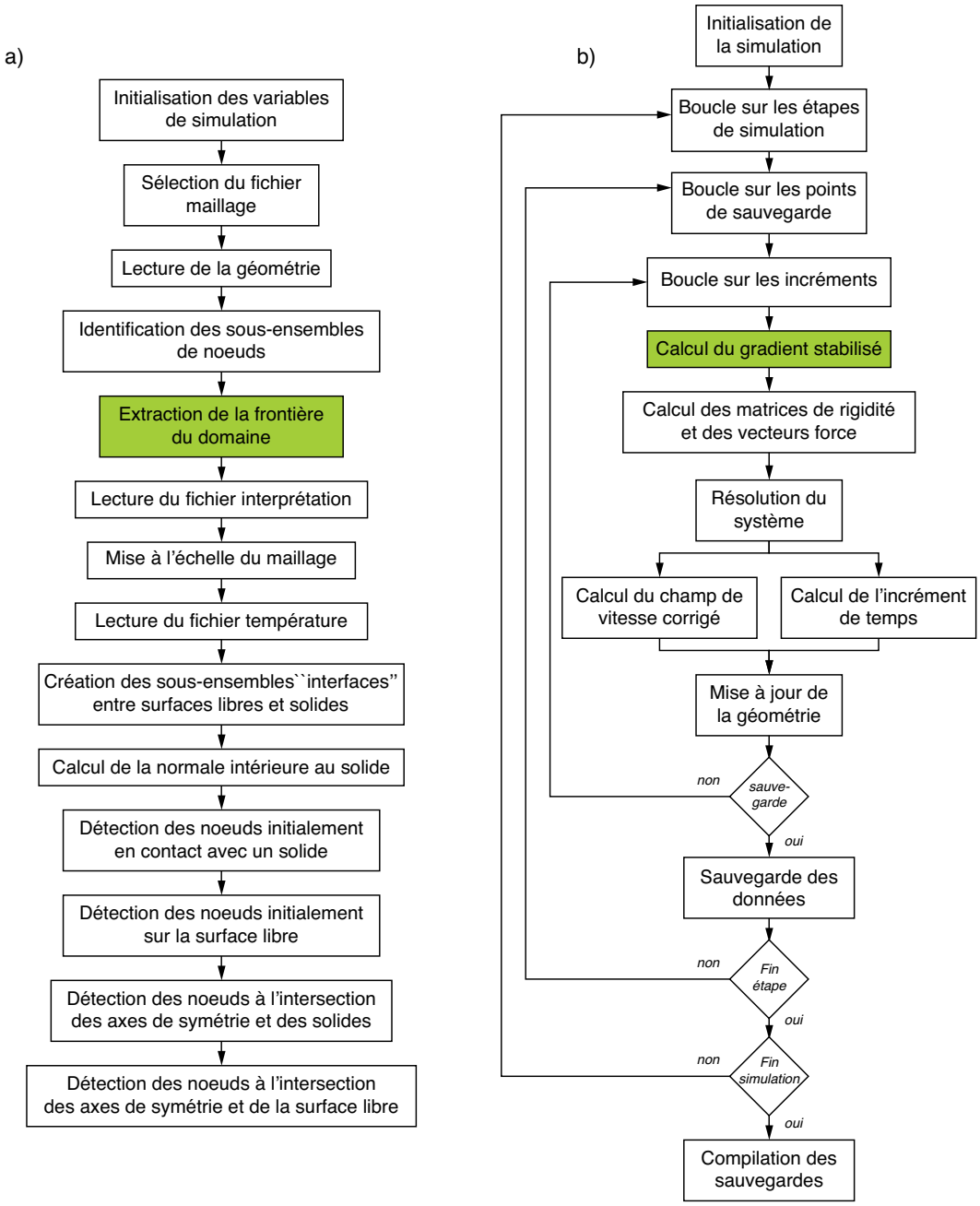


FIGURE 4.4 – Étapes d'initialisation (a) et de simulation (b) effectuées par NanoNem. Les cases vertes correspondent aux fonctions fournies par Illoul [91].

par rapport au solide avec une abscisse curviligne. Ainsi seule la vitesse des points situés à l'intersection des groupes de nœuds (qui sont généralement les points de discontinuité de la normale à la frontière du domaine) n'est pas corrigée.

Sur la surface libre : on conserve également les vitesses tangentielles des nœuds extrémités, mais une simple interpolation linéaire ne convient pas pour les nœuds intermédiaires. En

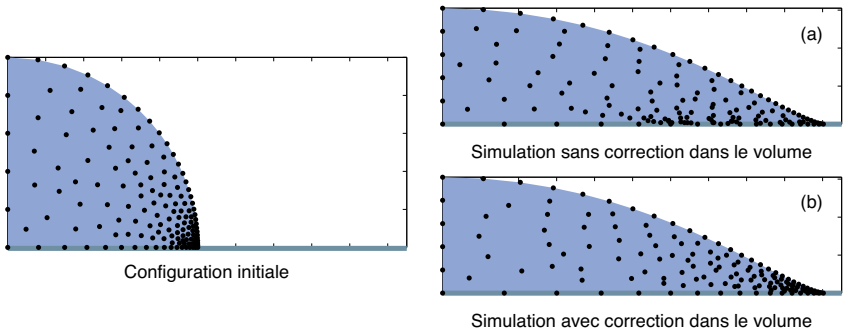


FIGURE 4.5 – Simulations d'une goutte qui mouille un substrat sans correction du champ de vitesse dans le domaine (a) et avec correction qui permet aux nœuds de garder leur répartition initiale (b).

effet, contrairement au cas précédent, les points ne sont pas liés à une interface rigide et la surface libre peut se déformer de façon quelconque. Pour calculer le champ de vitesse tangentielle corrigé on décide d'avoir un champ de vitesse tel que la déformation de chacun des segments de la surface libre soit égale à la déformation globale. En supposant les déplacements très petits, ce critère nous amène à résoudre un système linéaire dépendant des vitesses tangentielles des extrémités et des vitesses normales en chacun des points.

Dans le domaine : on calcule à nouveau une solution, mais avec cette fois-ci un comportement très compressible et en utilisant comme condition aux limites le champ de vitesse corrigé sur toute la frontière, afin de redistribuer les nœuds à l'intérieur du domaine. Cette résolution double quasiment le temps de calcul d'une itération. Cependant avec cette méthode l'incrément de temps peut être 2 à 5 fois plus grand qu'avec une simple correction sur la frontière. Cela est dû au fait que les zones autour des points triples ne sont pas vidées de nœuds et le champ de vitesse présente moins d'oscillations sur la surface libre dans ces régions, oscillations qui sont normalement limitées en diminuant l'incrément de temps. La figure 4.5 permet de visualiser le résultat obtenu avec l'exemple d'une goutte qui mouille un substrat. La simulation sans correction dans le domaine (4.5a) dure 7 minutes et les nœuds initialement proches du point triple sont restés proches de leurs positions initiales, ce qui n'est pas le cas de la simulation avec correction (4.5b) qui a duré 6 minutes.

4.3.3 Calcul de l'incrément de temps

La mise à jour de la géométrie se fait suivant un schéma explicite tel que :

$$\vec{M}_{t+dt} = \vec{M}_t + \vec{V}.\,\mathrm{d}t \tag{4.1}$$

où M_t est la position d'un nœud à l'instant t. Ici c'est l'incrément de temps qui pose problème puisqu'il conditionne la stabilité de la simulation. Il est calculé suivant quatre conditions :

1. la rotation des éléments de la surface libre doit être limitée,
2. les déplacements de la surface libre doivent rester petits devant la longueur des éléments,
3. un point de la surface libre ne doit pas traverser le solide avec lequel il vient entrer en contact,

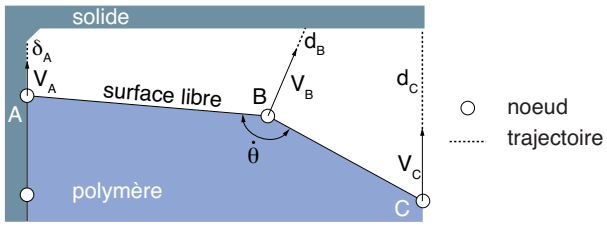


FIGURE 4.6 – Détermination de l'incrément de temps minimal par le calcul des distances δ_A, d_B, d_C entre les nœuds et les éléments de la frontière du solide dans le sens des vecteurs vitesse correspondants et par le calcul de la vitesse de rotation $\dot{\theta}$ des éléments de la surface libre.

4. l'incrément de temps doit au plus s'arrêter sur un point de sauvegarde.

Le choix de l'angle maximal de la condition (1) relève d'essais sur plusieurs géométries pour que les oscillations n'apparaissent pas sur la surface libre. Ce choix ne relève pas d'une formule et la question de l'optimisation de cet angle reste ouverte. Les trois premières conditions sont géométriques et sont illustrées sur la figure 4.6. La vitesse de déplacement des nœuds, la longueur des éléments de la surface libre et la distance entre les nœuds et le solide permettent de calculer les incréments de temps nécessaires pour atteindre l'angle de rotation maximal sur la surface libre, ou pour atteindre un solide. L'incrément de temps minimal est ensuite comparé à l'incrément de temps nécessaire pour arriver au prochain point de sauvegarde. La valeur minimale de ces incréments est alors retenue pour la mise à jour de la géométrie.

4.4 Validation du code de calcul

On propose ici quatre exemples de validation qui incluent progressivement les différentes spécificités de NanoNem :

1. Le premier exemple établit la continuité avec un autre moyen de calcul, le code aux éléments finis Abaqus, dont une limitation est de ne pas inclure la tension superficielle.
2. Le deuxième exemple concerne l'introduction du glissement à l'interface entre le fluide et un solide, mais sans tension superficielle, et NanoNem est comparé à la solution analytique du problème de l'écoulement.
3. Le troisième exemple introduit la tension superficielle en simulant l'effacement d'un motif rainuré périodique de forme carrée et l'on compare le temps caractéristique d'effacement calculé par NanoNem à la solution analytique d'Orchard [63].
4. Le quatrième et dernier exemple combine la tension superficielle et le contact entre fluide et solide, avec à la fois glissement et angle de contact. Ici l'on simule l'ascension du fluide le long d'un moule immobile.

D'autres exemples pourront être trouvés dans Teyssèdre et Gilormini [97]. Ici le fluide considéré est un polystyrène de masse molaire 35 kg/mol, à environ 110°C, soit $T_g + 50$°C. Lorsqu'il est supposé newtonien, c'est-à-dire en particulier à basse vitesse de déformation, sa viscosité est égale à $1{,}3 \times 10^4$ Pa.s. Sur une plus large gamme de vitesse de déformation, le comportement de ce polymère est en fait non linéaire et suit une loi de Carreau avec une viscosité

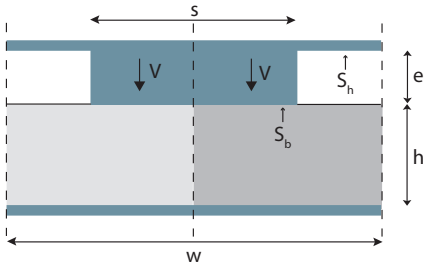


FIGURE 4.7 – Enfoncement d'un motif rainuré périodique dans un fluide sans effets de surface. Par raison de périodicité et de symétrie, seule la partie à droite est modélisée. S_b et S_h désignent respectivement la surface en bas et en haut du motif.

qui s'écrit sous la forme (cf. page 29)

$$\eta(\dot{\gamma}_{\mathsf{eq}}) = 1{,}3 \times 10^4 \left[1 + \left(\frac{\dot{\gamma}_{\mathsf{eq}}}{0{,}061} \right)^{1{,}01} \right]^{-0{,}55} \tag{4.2}$$

à la température considérée, avec η en Pa.s et $\dot{\gamma}_{\mathsf{eq}}$ en s^{-1}. Dans cette expression, $\dot{\gamma}_{\mathsf{eq}} = \sqrt{2\,\mathbf{D}:\mathbf{D}}$ (où $\mathbf{D}$ désigne le tenseur des taux de déformation) représente la vitesse de cisaillement équivalente déjà présentée dans le chapitre précédent.

4.4.1 Validation du calcul d'effort par Abaqus

Le but de NanoNem est donc d'étendre les possibilités de simulation tout en étant en accord avec Abaqus, pris ici comme référence, dans le cas où la tension superficielle est négligée et dans le cas schématisé sur la figure 4.7. Les deux simulations sont comparées sur un même exemple d'enfoncement d'un moule rainuré périodique, avec contact collant, dans le cas d'un fluide soit newtonien soit visqueux qui suit une loi de Carreau. La géométrie du moule est définie par $w = 5$ μm, $s = 3$ μm, $e = 0{,}55$ μm et le polymère a une épaisseur initiale de $h = 0{,}45$ μm. Le moule descend à une vitesse de $V = 10$ nm/s pendant 35 secondes, ce qui laisse en fin de procédé un film de polymère de 0,1 μm d'épaisseur sous le poinçon et permet de n'avoir qu'un remplissage partiel de la cavité, avec un contact déjà établi entre le polymère et la surface S_h. Les maillages utilisés par les deux méthodes diffèrent comme le montre la figure 4.8. Pour Abaqus, qui utilise ici une approche de type volume de fluide, le fluide et le volume qu'il pourra être amené à occuper sont initialement décrits par une couche de 3280 cubes (le calcul étant nécessairement tridimensionnel) identiques de 25 nm de côté, avec donc 6642 noeuds. Pour NanoNem seul le fluide est représenté (hormis la frontière du motif bien sûr) avec ici 1113 noeuds mobiles distribués de façon irrégulière.

On considère d'abord que le polymère est newtonien. On s'assure d'abord que NanoNem respecte bien la condition d'incompressibilité puisque le second moment de la divergence (racine carrée de la moyenne du carré de la divergence) du champ de vitesse reste, au cours des incréments, entre 10^{-14} et 10^{-15} s^{-1}, soit de l'ordre de la précision de la machine de calcul. Comme le montre la figure 4.9, les deux simulations mènent à des déformées très semblables, que ce soit pour la zone de contact entre fluide et le motif sur la surface S_h, ou pour la forme

des deux parties de la surface libre. Ce bon accord entre les deux approches est confirmé de façon plus précise par la comparaison entre évolutions de l'effort subi par le motif au cours du temps que présente la figure 4.10. À titre de comparaison le calcul sous Abaqus dure environ 1 heure et 35 minutes pour environ 1 million d'incréments dans le cas linéaire contre 36 minutes et 1573 incréments pour NanoNem.

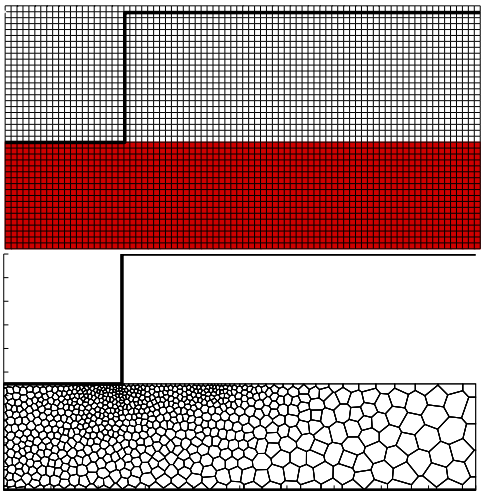


FIGURE 4.8 – Maillages utilisés dans la simulation de l'enfoncement d'un motif rainuré périodique avec Abaqus (en haut) et avec NanoNem (en bas).

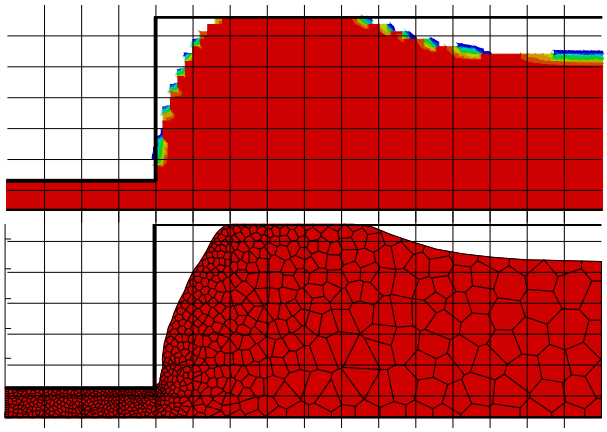


FIGURE 4.9 – Comparaison entre les déformées finales dans la simulation de l'enfoncement d'un motif rainuré périodique obtenues avec Abaqus (en haut) et avec Nanonem (en bas). Un quadrillage a été superposé afin de faciliter une comparaison précise.

On reprend ensuite le calcul en considérant cette fois-ci la loi de Carreau (4.2) du polymère. En effet, la carte du taux de cisaillement équivalent calculée en supposant le polymère newtonien montre que des valeurs de 2 s^{-1} peuvent être atteintes au coin du motif vers la fin du processus. Cela correspond à des valeurs qui sont au-delà du plateau newtonien et qui suggèrent donc que

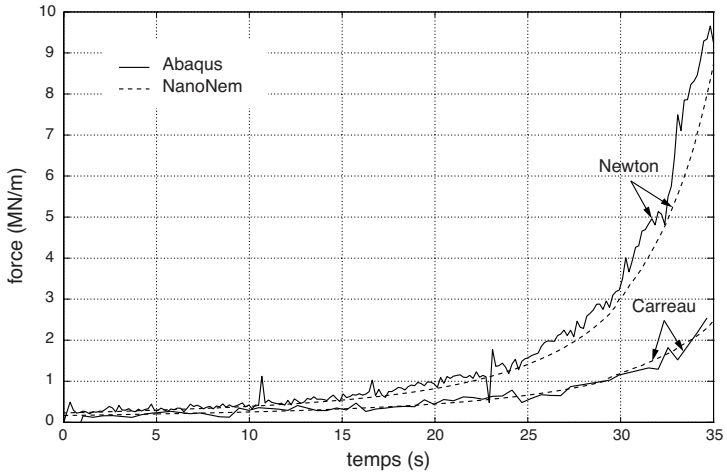


FIGURE 4.10 – Comparaison entre les efforts subis par le motif dans la simulation de l'enfoncement d'un motif rainuré périodique obtenus avec Abaqus et avec NanoNem, avec un comportement newtonien et avec la loi de Carreau.

des résultats différents, et davantage conformes à la réalité du matériau, seront obtenus en considérant sa loi de Carreau. Cette modification du comportement a toutefois très peu d'effet sur les déformées, qui sont très semblables à celles de la figure 4.9, alors que les conséquences sur l'effort appliqué au motif sont nettement perceptibles sur la figure 4.10 : l'effort est plus faible avec une loi de Carreau et à nouveau un bon accord est obtenu entre les deux méthodes de calcul. On note que la solution calculée par Abaqus avec la loi de Carreau présente plus d'irrégularités que dans le cas newtonien, non visible sur la figure 4.10 car les données ont été filtrées pour améliorer la visibilité. Dans le cas de NanoNem la courbe de l'effort reste lisse dans les deux cas. Ces irrégularités sont liées au fait que l'on traite un problème quasi-statique (faible nombre de Reynolds) avec Abaqus, qui en fait résout le problème en dynamique. Ici Abaqus utilise un tout petit peu moins d'incréments que dans le cas linéaire, mais toujours autour du million pour un temps de calcul global de 1 heure et 28 minutes contre 1674 incréments et 1 heure et 26 minutes de calcul avec NanoNem. Le temps de calcul pour Abaqus n'a donc presque pas changé, cela étant dû à la méthode de calcul de l'incrément de temps qui compense l'augmentation du nombre d'itérations pour résoudre le problème non linéaure. Le temps de calcul de NanoNem a été multiplié par 3 environ, ce qui correspond au nombre moyen d'itération nécessaire pour trouver la solution du problème non linéaire. Cette première confrontation avec un code de référence confirme la capacité de NanoNem à simuler des écoulements de fluides incompressibles newtoniens ou suivant une loi non linéaire de Carreau, et à gérer le contact entre fluide et solide. Cette confrontation n'exploitait pas les spécificités de NanoNem, qui sont présentées et validées dans les exemples suivants.

4.4.2 Validation du glissement en couche mince

L'introduction du glissement de Navier dans NanoNem est validé avec l'écrasement d'un film en axisymétrique. Le cas du début de l'écrasement, présenté sur la figure 4.11, sans tension de surface, d'un cylindre de polymère de hauteur h et de rayon R entre deux disques qui se

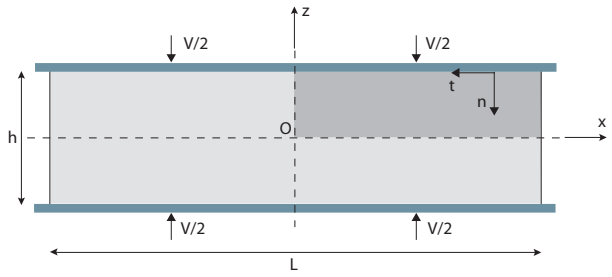


FIGURE 4.11 – Compression d'un cylindre mince de polymère. Par raison de symétrie, seule la partie en gris foncé est modélisée.

rapprochent à la vitesse V peut être traité de façon assez précise et de façon analytique. Il s'agit là d'une extension au cas avec glissement de la solution habituelle considérée en lubrification hydrodynamique. Pour des raisons de symétrie, on ne considère que la partie du fluide en gris foncé sur la figure 4.11.

Nous traiterons ici deux situations avec une longueur de glissement b de l'ordre de 10 à 100 nanomètres : pour de telles valeurs, le contact sera partiellement glissant à l'échelle microscopique qui nous intéresse mais un écoulement à l'échelle macroscopique sera perçu comme s'effectuant avec un contact collant, la différence avec une longueur de glissement nulle étant alors imperceptible. À titre de comparaison les résultats pour $b = 0$ et $b = \infty$ seront également présentés.

La solution calculée par NanoNem est comparée à une solution approchée de ce problème d'écrasement. En supposant que le champ de vitesse varie peu suivant l'épaisseur, on détermine le champ de vitesse et le champ de pression en fonction des coordonnées cylindrique r et z

$$v_r(r,z) = 3\,r\,V\,\frac{h^2 + 4\,b\,h - 4\,z^2}{4\,h^2\,(6\,b + h)} \tag{4.3}$$

$$v_z(r,z) = -z\,V\,\frac{3\,h^2 + 12\,b\,h - 4\,z^2}{2\,h^2\,(6\,b + h)} \tag{4.4}$$

et

$$p(x,y) = -\eta\,V\,\frac{6\,(r^2 - R^2) - 12\,(z^2 + b\,h) - h^2}{2\,h^2(6\,b + h)}\,. \tag{4.5}$$

Dans le domaine ces champs vérifient les équations d'équilibre quasi-statique dans le volume

$$\operatorname{div}\vec{v} = 0 \qquad \text{et} \qquad \vec{\Delta}\,\vec{v} = \vec{\nabla}\,p\,. \tag{4.6}$$

Sur le bord supérieur en $z = h/2$ le champ $\vec{v}$ vérifie la condition de Navier et de non pénétration dans le solide

$$\vec{v}(r, z = h/2).\vec{t} = b\left(\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r}\right) \qquad \text{et} \qquad v_z(r, z = h/2) = -\frac{V}{2}\,. \tag{4.7}$$

Sur les axes de symétrie en $r = 0$ et $z = 0$ le champ vérifie les conditions de non pénétration du fluide

$$v_r(r = 0, z) = 0 \qquad \text{et} \qquad v_r(r, z = 0) = 0\,. \tag{4.8}$$

Sur le bord libre en $r = R$ c'est normalement une condition de contrainte normale nulle en tout point qui s'applique. Cette condition ne peut pas être rigoureusement vérifiée avec une solution polynomiale et on se contente de la vérifier en moyenne :

$$\int_0^{h/2} \sigma_{nn}\, r \,\big|_{r=R}\ \mathrm{d}z = 0\,. \tag{4.9}$$

Avec cette condition la solution trouvée sera une solution très bien approchée loin du bord libre.

Dans un premier temps on considère un cylindre de polymère de rayon $R = 2{,}5$ μm et de hauteur $h = 250$ nm, et on étudie l'influence de la longueur de glissement sur les contraintes le long du solide pour b valant respectivement 0, 10, 50, 100 nm, et pour un contact parfaitement glissant ($b = \infty$). La vitesse V est prise égale à 200 nm/s. À partir de la solution analytique et de la relation de comportement on calcule la contrainte normale au solide (σ_{zz}) et la contrainte de cisaillement (σ_{rz}) dans le domaine

$$\sigma_{zz}(r,z) = -\eta\, V\, \frac{2\,h^2 + 18\,b\,h + 3\,\left(R^2 - r^2\right)}{h^2\,(6\,b + h)} \tag{4.10}$$

$$\sigma_{rz}(r,z) = -\eta\, V\, \frac{3\,r}{h^2 + 6\,b\,h} \tag{4.11}$$

Les résultats sont présentés sur les figures 4.12 et 4.13 et l'on observe que les contraintes augmentent en valeur absolue quand la longueur de glissement diminue, avec une valeur limite atteinte dans le cas du contact collant ($b = 0$). La composante σ_{zz} (figure 4.12) montre que le matériau est en compression avec un profil en cloche et des contraintes négatives, et maximales en valeur absolue au centre avec $\left|\sigma_{zz}^{min}\right| = 3{,}1$ MPa. Loin du centre, une bonne correspondance est obtenue entre les deux méthodes. On note ici que la solution analytique est légèrement supérieure en valeur absolue à la solution de NanoNem, avec un décalage qui s'accentue quand la longueur de glissement diminue. Néanmoins cette différence reste très faible avec moins de 0,2 % d'erreur relative. Les mêmes remarques valent pour la composante σ_{rz} (figure 4.13) toujours loin du centre, sauf près de la surface libre en $r = R$ où une légère déviation apparaît, bien marquée pour le cas $b = 10$ nm. Cette déviation est en fait un début de fluctuation des contraintes dans la solution calculée par NanoNem. On retrouve ce type de fluctuation dans les problèmes de contact pour un solide rigide appuyant sur un solide élastique où il existe une singularité sous le coin du solide (qui serait située au point $r = R, z = h/2$ sur notre géométrie). Ces fluctuations n'apparaissent pas dans la solution analytique qui est trop simple pour décrire ce phénomène et ne sont donc pas liées à une erreur de code.

Près du centre ($r \approx 0$) des fluctuations sont aussi présentes, plus visible pour les faibles longueurs de glissement, et plus marquées pour la composante σ_{rz} de la figure 4.13. À la différence des précédentes, ces fluctuations sont dues à la méthode d'intégration des fonctions de forme. Elles sont systématiquement présentes dans tous les cas étudiés en axisymétrique (et pas dans le cas plan), et elles sont liées à la formulation utilisée pour résoudre ce type de problème. Cependant elles ne concernent que les nœuds qui sont sur l'axe et quelques nœuds près de l'axe, et l'on peut considérer qu'elles n'influencent que très peu la solution ailleurs dans le domaine comme on peut le voir sur les figures 4.12 et 4.13.

On traite ensuite le problème en considérant la loi de Carreau (4.2) mais uniquement pour $b = 50$ nm. Dans le cas précédent NanoNem donne une vitesse de déformation maximale

supérieure à 10 s^{-1}, qui est bien supérieure à la vitesse de déformation critique de notre matériau $\dot{\gamma}_0 = 0{,}061$ s^{-1}, donc la loi de Carreau aura une influence non négligeable sur les contraintes et aura pour effet de les diminuer. Ce résultat est observé sur les figures 4.12 et 4.13 où la solution en non linéaire est représentée avec des symboles noirs. L'utilisation de la loi de Carreau annule la contrainte σ_{rz} sur la surface libre mais n'atténue pas les fluctuations près du centre. Sur la figure 4.13 on voit que la contrainte calculée avec la loi de Carreau augmente linéairement comme dans le cas newtonien mais avec une pente plus faible du fait d'une viscosité moyenne plus faible, puis qu'elle chute brusquement au voisinage du bord, la singularité au bord libre n'existant plus.

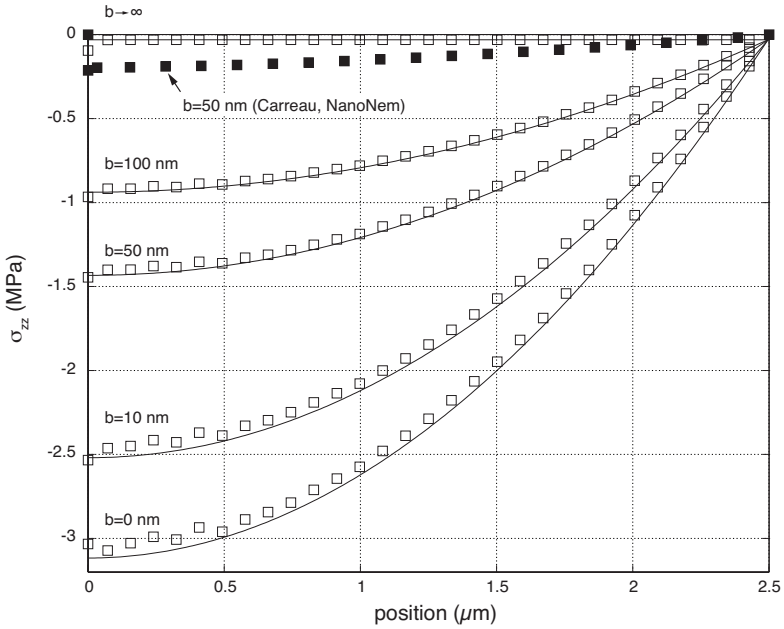


FIGURE 4.12 – σ_{zz} le long du solide pour différentes longueurs de glissement, calculé avec le modèle analytique approché (traits continus) et avec NanoNem axisymétrique (symboles blancs dans le cas Newtonien et symboles noirs avec la loi de Carreau).

On compare ensuite les efforts résultants sur les solides qui dépendent de la longueur de glissement, ou du coefficient de frottement si le comportement n'est pas linéaire. À partir de la solution analytique on calcule l'effort exercé par le solide

$$F(h,b) = \int_0^R \sigma_{nn}\Big|_{y=h/2} r \, \mathrm{d}r = -\eta V \frac{R^2\left(4h^2 + 36bh + 3R^2\right)}{4h^2(6b+h)}, \tag{4.12}$$

on considère une longueur $b = 50$ nm fixée et une hauteur h variant entre $h_0 = 500$ et $h_f = 100$ nm, toujours avec $R = 2{,}5$ μm et $V = 200$ nm/s. Les simulations sont effectuées sans mettre à jour la position horizontale des nœuds pour conserver un domaine rectangulaire quelle que soit l'épaisseur. Les résultats sont présentés sur la figure 4.14 où l'on observe un bon accord entre les deux méthodes pour le comportement newtonien. À titre de comparaison l'effort calculé avec la loi de Carreau est présenté sur la même figure dans le cas d'une longueur de glissement $b = 50$ nm constante et dans le cas d'un coefficient de frottement β constant tel que b soit égal

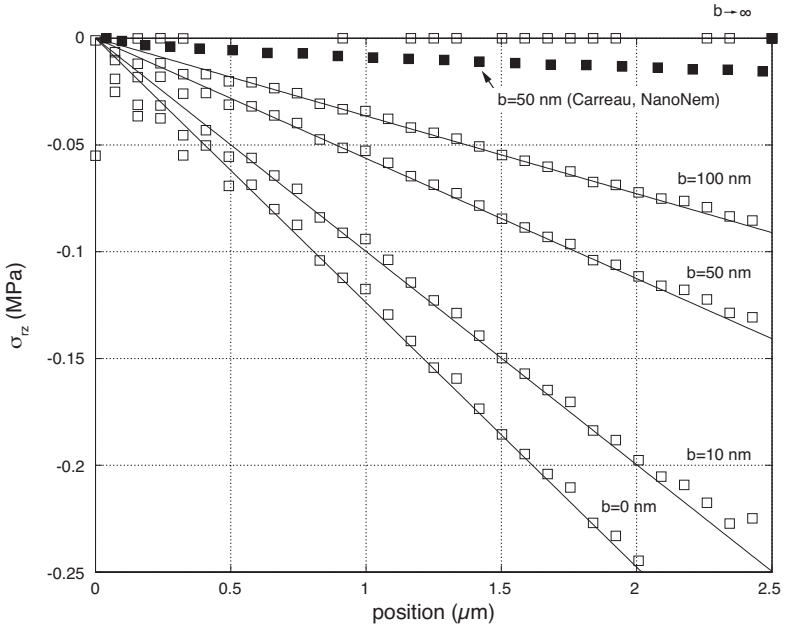


FIGURE 4.13 – σ_{rz} le long du solide pour différentes longueurs de glissement, calculé avec le modèle analytique approché (traits continus) et avec NanoNem axisymétrique (symboles blancs dans le cas Newtonien et symboles noirs avec la loi de Carreau).

à 50 nm à très faible vitesse de cisaillement. On rappelle ici que la relation $b = \eta\beta$ est toujours vérifiée dans l'un ou l'autre cas. On constate que la différence entre ces deux derniers efforts augmente quand l'épaisseur du film diminue, l'effort avec un coefficient de frottement constant étant plus important que celui avec une longueur de glissement constante.

Les deux cas présentés ici nous ont permis de valider l'introduction du glissement avec la loi de Navier dans NanoNem. Les calculs avec la loi de Carreau et l'influence du comportement et de la condition de Navier avec un coefficient de frottement constant ou une longueur de glissement constante ont été présentés à titre d'exemple.

4.4.3 Effacement d'une onde superficielle

On considère un film mince de fluide couché sur un substrat et dont la surface libre présente initialement une ondulation sinusoïdale, comme schématisé sur la figure 4.15, c'est-à-dire définie par

$$s(x) = h + e\,\cos(2\pi\,x/w)\,. \tag{4.13}$$

Sous la seule action de la tension superficielle, la surface libre va s'aplanir (sans rapport avec la gravité, ici négligée) et la dynamique de ce processus a été abordée par de Gennes et al. dans leur livre sur la capillarité [98], mais également par Orchard [63] dès 1962, avec un modèle plus élaboré, qui s'intéressait en particulier au lissage des traces de pinceau lors du séchage

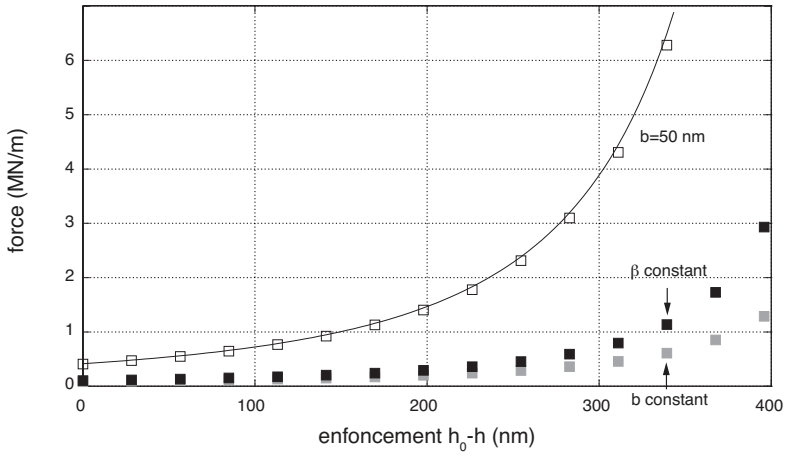


FIGURE 4.14 – Force exercée par le solide sur le polymère pour différentes hauteurs h, calculée par le modèle analytique (trait continu) et par NanoNem (symboles) en axisymétrique. L'effort calculé avec un comportement de Carreau dans les cas b constant et β constant est aussi présenté.

des peintures. En comparant les modèles proposés par ces auteurs et les résultats de NanoNem nous validerons ainsi la prise en compte de la tension de surface dans notre code de calcul pour les surfaces libres. De Gennes et al. proposent en fait une solution analytique approchée de ce problème dans le cas où la profondeur moyenne h est petite devant la période w de l'ondulation et grande devant son amplitude $2e$. Orchard quant à lui ne se limite pas aux faibles épaisseurs mais se limite seulement aux petites amplitudes. Cette solution suppose un contact collant entre le polymère et le substrat et la formule la plus générale est celle proposée par Orchard [63]. L'auteur montre que l'amplitude de l'onde suit une loi exponentielle décroissante caractérisée par le temps τ qui dépend de la période w, de l'épaisseur moyenne h et du rapport η/γ entre la viscosité et la tension de surface, et qui s'écrit :

$$\tau = \frac{1}{\pi}\frac{\eta}{\gamma}\frac{w}{f(2\pi h/w)} \qquad \text{avec} \qquad f(x) = \frac{e^{2x} - e^{-2x} - 4x}{e^{2x} + e^{-2x} + 4x^2 + 2} \tag{4.14}$$

Ce temps caractéristique présente deux asymptotes pour $x \gg 1$ et $x \ll 1$ qui correspondent à deux cas particuliers, celui des films très minces et celui des films épais ou en champ profond. Dans le premier cas la fonction f est équivalente à $\frac{2}{3}x^3$ et le temps caractéristique devient :

$$\tau = \frac{3}{(2\,\pi)^4}\frac{\eta}{\gamma}\frac{w^4}{h^3} \tag{4.15}$$

et dans le second cas la fonction f tend vers 1 et le temps caractéristique devient $\tau = (\eta\, w)/(\pi\, \gamma)$ qui est linéaire en w.

La simulation avec NanoNem reprend l'exemple de de Gennes et al. [98], pour une couche d'huile ayant une période de 1 mm, une profondeur de 0,1 mm, un contact collant, $\eta = 0{,}2$ Pa.s

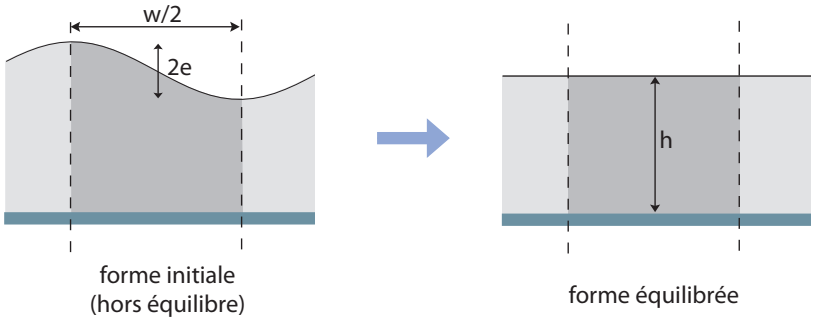


FIGURE 4.15 – Géométries initiale et finale dans l'exemple de l'effacement d'une ondulation sinusoïdale à la surface d'une couche de fluide. Par raison de périodicité et de symétrie, seule la partie en gris foncé est modélisée.

et $\gamma = 20\,\mathrm{mN/m}$. La figure 4.16 illustre quelques étapes et confirme tout à fait la décroissance exponentielle de l'amplitude. Cependant, Gennes et al. [98] omettent le facteur $3/(2\pi)^4$ de (4.15), et trouvent un temps caractéristique d'effacement τ de 10 s. Ici les conditions de couche mince ne sont pas satisfaites, la formule approchée (4.15) donne un temps de 19 ms, alors qu'il est de 33 ms, comme calculé par NanoNem et par la formule d'Orchard (4.14).

Afin de comparer le modèle d'Orchard (4.14) et la solution numérique donnée par NanoNem, nous avons simulé l'effacement de différentes ondes et comparé les temps d'effacement. Pour une onde de période 1 μm, de profondeur moyenne 0,1 μm et d'amplitude 10 nm, avec contact collant sur le fond, on obtient effectivement une décroissance exponentielle de l'amplitude, comme le prévoit le modèle analytique, avec un temps τ de 0,820 s encore une fois conforme à la loi d'Orchard (4.14). Comme le prévoit le modèle, les résultats de NanoNem montrent que ce temps apparaît très peu affecté par le rapport $2e/h$ entre l'amplitude initiale et la profondeur moyenne du fluide, le calcul ayant été répété pour une valeur de de $2e/h = 50\,\%$ au lieu de 10 %. La dépendance du temps d'effacement τ vis-à-vis des paramètres géométriques est analysée au moyen d'une série de simulations avec NanoNem, ce qui conduit aux temps caractéristiques d'effacement (une décroissance exponentielle ayant toujours été obtenue) reportés sur la figure 4.17. Ces résultats sont en complet accord avec la loi d'Orchard (4.14), rejoignent la loi puissance d'exposant 4 prévue par (4.15) lorsque le rapport w/h est grand (donc h petit) ainsi que la loi linéaire $\tau = (\eta\, w)/(\pi\, \gamma)$ donnée lorsque ce rapport est petit (cas du champ profond).

Les résultats obtenus ci-dessus permettent donc de valider la prise en compte de la tension de surface avec NanoNem. Notons que ce type d'approche a déjà été utilisé expérimentalement pour déterminer la viscosité des polymères en couche minces par Leveder et al. [20] ou avec des géométries plus élaborées par Rognin et al. [64]. Cette méthode d'effacement d'une onde superficielle a été étendue au cas d'un contact partiellement glissant entre le polymère et le substrat. Cette extension fait l'objet du prochain chapitre et les résultats obtenus suggèrent cette fois-ci un moyen de mesurer la longueur de glissement b, paramètre considéré comme difficilement accessible.

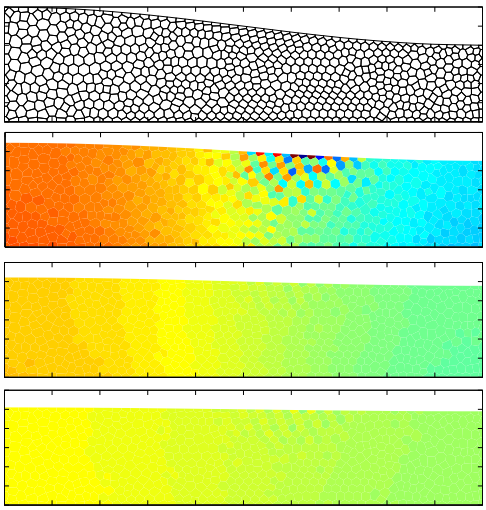


FIGURE 4.16 – Géométrie initiale (en haut) et exemples de déformées obtenues pour l'effacement d'une ondulation sinusoïdale sur un film d'huile dans les conditions définies par de Gennes et al. [98], après 25, 50 et 75 ms. La largeur de la figure représente 0,5 mm. La couleur représente la pression.

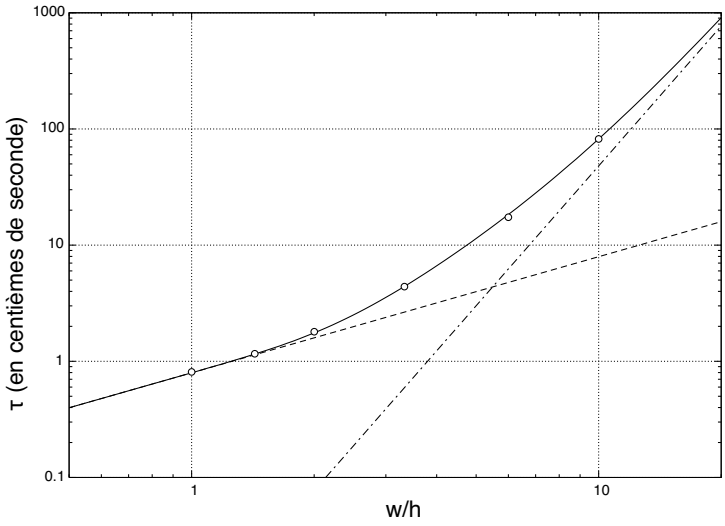


FIGURE 4.17 – Temps caractéristique pour l'effacement exponentiel d'une ondulation sinusoïdale à la surface d'une couche de polymère de h =100 nm d'épaisseur, pour différentes longueurs d'onde w, avec un contact collant sur le fond. Comparaison entre NanoNem (symboles), la loi d'Orchard (trait continu), sa limite pour de faibles valeurs de w/h (trait interrompu) et celle prévue par le modèle pour des films minces (trait mixte).

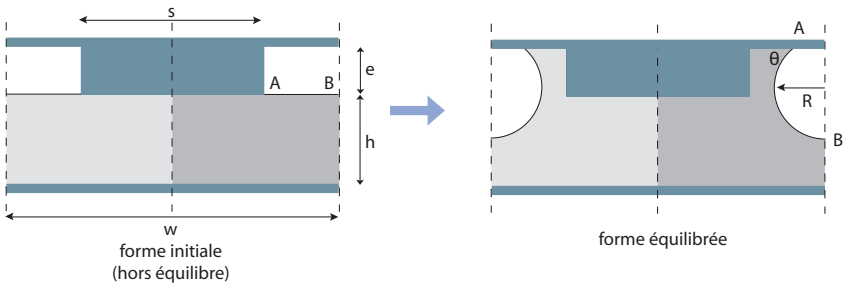


FIGURE 4.18 – Ascension d'un fluide mouillant sur les parois d'un moule rainuré périodique fixe. Par raison de périodicité et de symétrie, seule la partie de droite est modélisée.

4.4.4 Remplissage par capillarité

Le dernier exemple, proche d'une situation rencontrée en nanoimpression, est celui du remplissage d'un moule par capillarité. Nous revenons donc à la première géométrie utilisée dans la partie 4.4.1, celle d'un motif rainuré périodique, initialement en contact avec le polymère comme présenté sur la figure 4.18. Cet exemple nous permet de valider la prise en compte d'un point triple dans les simulations. L'angle de mouillage statique est ici imposé égal à 45°, la longueur de contact toujours égale à 50 nm et le motif est supposé fixe. Pour des raisons de symétrie seule une demi-période est étudiée (représentée en gris foncé sur la même figure).

L'angle initial entre le polymère et la paroi verticale du motif n'est pas l'angle d'équilibre. Le polymère va donc mouiller la surface du motif jusqu'à ce que l'angle d'équilibre soit atteint. Dans le même temps la surface libre va se déformer et la tension de surface agira jusqu'à ce que la surface libre forme un arc de cercle parfait de rayon R comme présenté sur la figure 4.18 pour que le polymère soit à l'équilibre. Une fois l'équilibre atteint la pression dans le fluide sera homogène et égale à $-\gamma/R$. La pression sera donc négative et le polymère aura tendance à tirer le moule vers le bas.

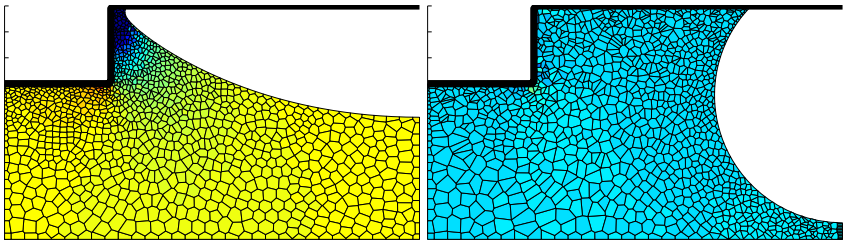


FIGURE 4.19 – Simulation de l'ascension d'un fluide mouillant sur les parois d'un moule rainuré périodique fixe en régime transitoire à $t = 0{,}55$ s (gauche) et proche de l'équilibre à $t = 3$ s (droite). La couleur représente la pression.

Le rayon de courbure de la surface libre peut être précisé avec la conservation de volume sur une demi-période. Ici le problème est plan et le volume est réduit à la surface du domaine. Avec les notations de la figure 4.18 le volume initial de polymère est égal à $V_i = (h\,w)/2$ et le

volume dans la configuration d'équilibre

$$V_f = \frac{1}{2}\left(w\,(h+e) - s\,e - R^2\,\left((\pi-\theta) + \sin\theta\cos\theta\right)\right)\,. \tag{4.16}$$

L'égalité $V_i = V_f$ permet alors de calculer le rayon à l'équilibre

$$R = \sqrt{\frac{e\,(w-s)}{(\pi-\theta)+\sin\theta\cos\theta}}\,. \tag{4.17}$$

Pour obtenir une configuration finale comme celle représentée sur la figure 4.18 les paramètres géométriques h, e et s doivent vérifier certaines relations. En effet si l'épaisseur de polymère n'est pas suffisante alors le point B à l'intersection de la surface libre et de l'axe de symétrie de droite peut atteindre le substrat. Dans un cas réel on pourrait alors avoir un démouillage du substrat. Si la largeur $(w-s)/2$ de la cavité n'est pas assez grande alors la surface libre peut venir toucher le flanc vertical du motif, et dans un cas réel le polymère se séparerait en deux avec une partie du fluide collée sur la partie haute du motif. Ces deux situations ne peuvent pas être simulées par NanoNem. De plus ce ne sont que des conditions nécessaires mais pas suffisantes, et il convient également de ne pas se retrouver dans la configuration où le polymère s'arrêterait sur le flanc vertical du motif et le point A n'atteindrait pas le plafond, condition que l'on ne détaille pas ici pour des raisons de simplicité. Dans notre exemple nous utiliserons une épaisseur de 300 nm avec un motif d'une période de 800 nm, une largeur de 200 nm et une profondeur de 150 nm, ce qui garantit que la configuration d'équilibre présentée sur la figure 4.18 sera atteinte. Avec ces dimensions le rayon à l'équilibre vaut $R = 250$ nm et la pression $p = -0{,}16$ MPa. La figure 4.19 montre la géométrie obtenue au bout de $t = 0{,}55$ s juste après que le point triple ait touché le plafond où il existe encore un gradient de pression, et pour $t = 3$ s près de l'équilibre où la pression est beaucoup plus homogène dans le domaine avec une valeur moyenne de $-0{,}16$ MPa. Cependant l'équilibre n'est pas complètement atteint à cet instant comme le montrent les valeurs asymptotiques de l'abscisse du point A et de l'ordonnée du point B qui valent :

$$x_A(\infty) = w/2 - R\,\sin(\pi-\theta) \qquad \text{et} \qquad y_B(\infty) = h + e - R\,(1-\cos(\pi-\theta))\,. \tag{4.18}$$

L'histoire de ces deux coordonnées respectivement normalisées par les valeurs asymptotiques calculées ci-dessus est présentée sur la figure 4.20. On voit que le point A commence à se déplacer seulement à partir de 0,5 s après son ascension du flanc du motif et qu'il atteint sa valeur finale au bout de 2,5 s. L'ordonnée du point B quand à elle tend beaucoup plus lentement vers sa valeur finale qui n'est pas atteinte au bout de 3 s comme le montre la figure 4.20. L'histoire de l'angle au point triple normalisé par la valeur statique est également représentée sur cette figure, et c'est la grandeur qui converge le plus vite vers la valeur finale. On note que cet angle est perturbé à deux instants qui correspondent au tout début de l'écoulement et au passage du coin supérieur du motif entre le flanc vertical et le plafond, et qu'il est stabilisé en moins d'un dixième de seconde dans les deux cas.

4.5 Conclusion

NanoNem, outil de simulation numérique mis en place pour simuler le procédé de nanoimpression, semble donc répondre à toutes les exigences présentées dans la première partie de

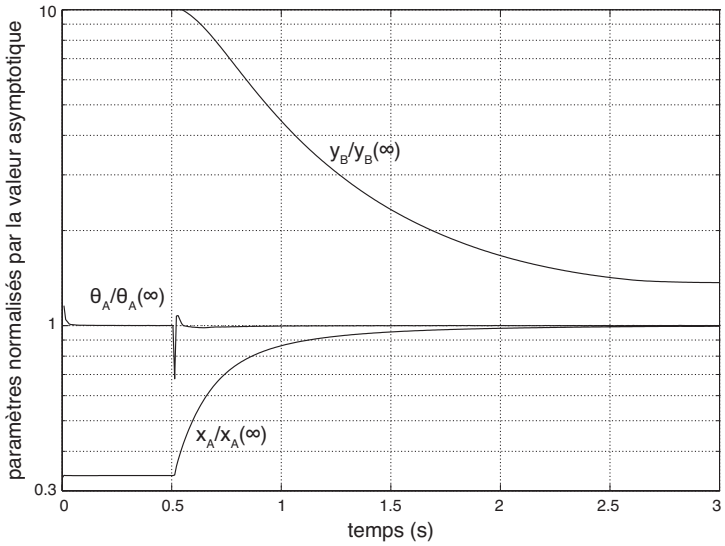


FIGURE 4.20 – Histoire de l'abscisse et de l'angle de contact au point A, et de l'ordonnée du point B. Les grandeurs sont normalisées par les valeurs asymptotiques.

ce chapitre, notamment en termes de fiabilité et de robustesse. Ce logiciel est basé sur deux routines fournies par Illoul [91] pour calculer le gradient des fonctions de forme CNEM et pour extraire les nœuds de la surface libre. Une centaine de fonctions ont été ajoutées pour réaliser les différentes opérations de simulation et de post traitement, dont le programme principal qui compte environ 2000 lignes de code.

Un effort particulier a permis de rendre ce logiciel accessible à des utilisateurs tiers, avec la définition d'un fichier interprétation `.cnm` simple permettant de lier le code de calcul et le maillage, fichier regroupant les conditions aux limites en effort et en vitesse, les propriétés du matériau et enfin les paramètres de simulation. Parmi les paramètres de simulation, l'incrément de temps est celui qui a été le plus difficile à gérer, puisqu'il détermine la stabilité de la simulation dans le temps et que l'on a souhaité le retirer de la liste des paramètres que l'utilisateur doit définir. On a alors fait le choix de le déterminer essentiellement à partir de la vitesse de déformation de la surface libre (critère le plus contraignant), ce qui donne un pas variable au cours de la simulation, permettant d'accélérer ou ralentir l'incrémentation quand cela est nécessaire. Ce calcul fait intervenir un angle de rotation limite, défini arbitrairement, qui a suffi pour l'ensemble des tests effectués, mais la question d'un choix optimal pour cet angle n'a pas été approfondie. La question de la performance de NanoNem en termes de temps de calcul reste donc ouverte car le nombre d'incréments, découlant d'un incrément de temps qui doit rester petit du fait de la rusticité du schéma numérique explicite en temps, est grand et chacun peut être relativement long avec la méthode des éléments naturels. L'optimisation du temps de calcul de NanoNem est toutefois repoussée à une étape ultérieure de son développement puisque ce temps reste acceptable pour les applications envisagées. Des outils de post-traitement ont également été mis en place pour permettre l'extraction de données des simulations, faire des figures ou encore des vidéos. Un manuel plus complet (voir annexe) a été rédigé détaillant les différentes étapes à suivre pour installer les routines, construire les fichiers, lancer une simulation

et exploiter les résultats.

Quatre exemples de validation du code ont été présentés à travers lesquels il apparaît que l'incrémentation en temps, la prise en compte d'un comportement aussi bien linéaire que non linéaire en loi de Carreau et de l'incompressibilité, le calcul de la pression, le traitement du contact, du glissement de Navier, de l'angle de mouillage et de la tension de surface implantés dans NanoNem ont été validés, en déformation plane et en axisymétrique. Ces tests étaient soit des comparaisons à des solutions de référence soit des illustrations de diverses possibilités. Des solutions de référence ont été proposées dont celle de l'écrasement d'un film mince avec glissement de Navier. Une solution de l'effacement des motifs avec glissement de Navier sera proposée au chapitre 5 pour suggérer une méthode de mesure de b. Ces nombreux exemples ont aussi été l'occasion de se familiariser avec les effets d'échelle spécifiques aux nanoécoulements. NanoNem ayant ainsi fait la preuve de sa fiabilité et sa robustesse ayant été éprouvée par sa capacité à traiter avec succès de nombreux cas, il est donc maintenant prêt à être exploité de façon systématique pour simuler des exemples concrets de nanoimpression.

Chapitre 5

Mesure de la viscosité et de la longueur de glissement de Navier pour des films minces

La longueur de glissement introduite au chapitre 3 est un paramètre issu de la loi de Navier qui nous a permis de supprimer la singularité en pression aux points triples et de pouvoir simuler leur déplacement sur un solide. Sa prise en compte pour modéliser l'écoulement ne relève donc pas d'observations expérimentales directes, observations rendues difficiles à cause des échelles mises en jeu et des moyens d'observation dont nous disposons. Néanmoins son influence a pu être appréciée à travers les simulations, et le calcul de l'effort du solide sur le fluide dans le cas de l'écrasement d'un bloc rectangulaire de polymère étudié dans la partie 4.4.2 montre que la longueur de glissement peut avoir un impact significatif sur cet effort. Ainsi avant de pouvoir valider expérimentalement notre logiciel de calcul nous avons souhaité mesurer cette longueur de glissement b avec les moyens disponibles en salle blanche et le savoir-faire du laboratoire de nanoimpression du CEA. Dans ce chapitre nous présentons la méthode de mesure qui consiste à suivre l'effacement de motifs imprimés à la surface d'un film sous la seule action de la tension de surface, et à utiliser une méthode inverse pour en extraire des paramètres de l'écoulement. Nous présentons également les avantages et les limites de cette méthode, la procédure de traitement des données expérimentales et les résultats les plus aboutis.

Ce chapitre s'articule de la manière suivante : dans une première partie sont présentés les travaux de la littérature utilisant l'effacement de structures nanoimprimées pour la mesure de la viscosité en couche mince. Dans une deuxième partie nous étendons les résultats analytiques de la méthode de mesure de la viscosité à la mesure de la longueur de glissement. Dans une troisième partie nous comparons les résultats analytiques aux résultats de la simulation numérique pour déterminer le domaine d'application des formules. Dans une quatrième partie nous présentons le protocole expérimental, le traitement des données et les résultats expérimentaux. Une conclusion termine ce chapitre.

5.1 Effacement de motifs et caractérisation des matériaux

L'effacement de motifs à la surface d'un film fluide sous la seule action de la tension de surface, partiellement abordé lors de la validation de NanoNem dans la partie 4.4.3, est une

question qui a été finement étudiée il y a 50 ans par Orchard [63] qui s'intéressait à l'effacement des traces de pinceau, assimilées à une sinusoïde dans une coupe transverse, laissées sur des couches de peinture. La surface initialement ondulée va, sous l'effet de la tension de surface uniquement, s'aplanir pour retrouver une configuration stable pour la tension de surface. La vitesse d'effacement dépend dans ce cas de l'énergie de surface, de la viscosité, de la géométrie initiale de la surface libre, de l'épaisseur du film mais également de la longueur de glissement. Dans son article de 1962 l'auteur donne la solution analytique de l'effacement d'une onde sinusoïdale ayant une amplitude infinitésimale pour un fluide newtonien incompressible, pour des films d'une épaisseur quelconque et en prenant en compte les effets de la gravité sur des supports plats et horizontaux, et plus tard sur des supports inclinés [99]. Des travaux similaires, mais ne mentionnant pas ceux de Orchard, ont permis d'étudier l'effacement des motifs avec d'autres comportements, comme Jäckle [100] pour des matériaux viscoélastiques, mais toujours dans le cadre des amplitudes infinitésimales et en connaissant a priori les propriétés du matériau. Ces analyses permettent, si le comportement est connu, d'évaluer le temps nécessaire à effacer une onde sur la surface libre. À l'inverse, si le temps caractéristique de décroissance est mesurable, une méthode inverse peut être employée pour déterminer les paramètres du matériau. Cette dernière méthode a déjà été utilisée par Rognin et al. [64], Kim et al. [101], Leveder et al. [102], et Teisseire et al. [103] par exemple pour déterminer la viscosité des films minces. Le cas des grandes amplitudes a été étudié par Degani et Gutfinger [104] et par Kheshgi et Scriven [105] à l'aide de simulations numériques en appliquant respectivement la méthode des différences finies et la méthode des éléments finis pour un fluide newtonien, et par Keunings and Bousfield [106] pour un fluide viscoélastique.

Tous ces travaux supposaient un contact collant entre le fluide et le solide, mais Henle et Levine [107] ont étendu la solution analytique de Orchard au cas du glissement de Navier pour des fluides de Newton et de Maxwell, et pour des empilements à deux couches. La solution proposée par [107] permet alors de prendre en compte la longueur de glissement dans le temps caractéristique d'effacement des motifs, mais toujours dans le cas des amplitudes infinitésimales. Ainsi les méthodes inverses utilisées par [64, 101, 102] pour la mesure de la viscosité dans le cas du contact collant peuvent être étendues à la mesure de la longueur de glissement. La solution de [107] présuppose néanmoins une forme particulière du champ de vitesse et de pression. Cette solution a été comparée aux résultats de NanoNem par Gilormini et Teyssèdre [108] qui résout le problème sans champ particulier en déformations planes pour déterminer les limites d'applicabilité des formules analytiques.

5.2 Modélisation de l'écoulement

On présente dans cette partie la solution analytique du problème d'effacement de motifs ainsi que l'influence de la longueur de glissement sur cet écoulement en fonction des paramètres géométriques.

5.2.1 Solution analytique pour des amplitudes très petites

En s'inspirant de [63] et de [107], la solution analytique générale du problème d'effacement en déformation plane d'une onde sinusoïdale d'amplitude infinitésimale, sous la seule action de la tension de surface et pour une condition de glissement de Navier à l'interface fluide-solide, peut être établie pour un fluide newtonien. Les notations utilisées sont précisées sur la figure 5.1,

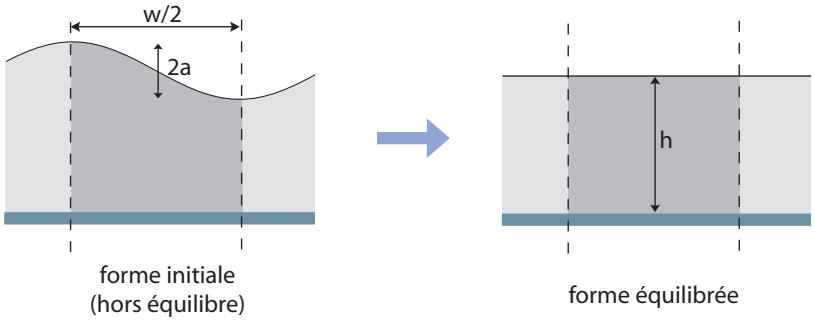


FIGURE 5.1 – Géométries initiale et finale dans l'exemple de l'effacement d'une ondulation sinusoïdale à la surface d'une couche de fluide. Par raison de périodicité et de symétrie, seule la partie en gris foncé est modélisée.

γ et η représentant toujours la tension de surface et la viscosité du fluide. En utilisant le champ de vitesse suivant dans le plan (x, y) :

$$v_x = \frac{\gamma a k}{2\eta}\Big[(1 - \tilde{f}ky - \tilde{g})\,\cosh ky - \tilde{g}ky \sinh ky\Big]\,\sin kx$$
$$v_y = -\frac{\gamma a k}{2\eta}\Big[(1 - \tilde{f}ky)\,\sinh ky + (\tilde{f} - \tilde{g}ky)\,\cosh ky\Big]\cos kx \tag{5.1}$$

l'équation de conservation du volume est satisfaite, avec a et w l'amplitude et la longueur d'onde du profil, $k = 2\pi/w$, et $\tilde{f}$ et $\tilde{g}$ deux contantes sans dimension qui seront déduites des conditions aux limites. Ce champ de vitesse permet de calculer le tenseur des vitesses de déformation, et en utilisant le champ de pression

$$p = \gamma a k^2 \left(\tilde{f}\sinh ky + \tilde{g}\cosh ky\right)\cos kx + p_0 \tag{5.2}$$

où p_0 est une constante à déterminer avec les conditions aux limites, les équations d'équilibre de Stokes

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 2\eta\left(\frac{\partial \mathbf{D}_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{D}_{xy}}{\partial y}\right) \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial p}{\partial y} = 2\eta\left(\frac{\partial \mathbf{D}_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \mathbf{D}_{yx}}{\partial x}\right) \tag{5.3}$$

sont satisfaites. Les conditions aux limites sont les conditions de non pénétration du fluide en $x = 0$ et $x = w/2$ sur les axes de symétrie où l'on a $v_x = 0$, en $y = -h$ sur le solide où l'on a $v_y = 0$, et enfin la condition de glissement de Navier en $y = -h$ où l'on a :

$$v_x = b\frac{\partial v_x}{\partial y}\,. \tag{5.4}$$

Tous calculs faits on trouve que toutes les conditions aux limites sont satisfaites en prenant :

$$\tilde{f} = \frac{-2k(h+b) + 2kb\cosh 2kh + \sinh 2kh}{1 + 2k^2h(h+2b) + \cosh 2kh + 2kb\sinh 2kh} \tag{5.5}$$

et

$$\tilde{g} = \frac{1 + \cosh 2kh + 2kb\sinh 2kh}{1 + 2k^2h(h+2b) + \cosh 2kh + 2kb\sinh 2kh}\,. \tag{5.6}$$

Sur la surface libre la condition de Young-Laplace

$$\sigma_{xx} n_x + \sigma_{xy} n_y = -\gamma \kappa n_x \qquad \text{et} \qquad \sigma_{yy} n_y + \sigma_{yx} n_x = -\gamma \kappa n_y \tag{5.7}$$

est également satisfaite après linéarisation de la courbure $\kappa \approx ak^2 \cos kx$ et des composantes de la normale à la surface libre $n_y = 1$ et $n_x = ak \sin kx$ si l'amplitude est suffisamment faible. Ce champ de vitesse est donc bien solution de notre problème pour des profils peu prononcés, et permet en prenant $x = 0$ d'obtenir le taux d'évolution de la hauteur maximale a du profil sinusoïdal :

$$\dot{a} = v_y \approx -\frac{\gamma a k}{2\eta} \tilde{f} = -\frac{a}{\tau} \qquad \text{avec} \qquad ka \ll 1 \qquad \text{et} \qquad \tau = \frac{2\eta}{\gamma h \tilde{f}} \tag{5.8}$$

En supposant que le profil sinusoïdal est maintenu pendant l'effacement, cette équation différentielle montre que a suit une loi de décroissance exponentielle de temps caractéristique τ. Ce temps caractéristique dépend du rapport de forme h/w et du rapport b/w à travers le coefficient $\tilde{f}$ et la formule (5.5). Cette formule peut être simplifiée si la couche est très mince pour donner :

$$\tau \approx \frac{3}{(2\pi)^4} \frac{\eta w^4}{\gamma h^3} \frac{1}{1 + 3b/h} \tag{5.9}$$

On voit ici comment la longueur de glissement joue un rôle sur le temps caractéristique τ, ce qui suggère, en mesurant τ pour différentes épaisseurs, une méthode de mesure de b si la longueur de glissement a une influence significative sur le temps caractéristique et si les approximations faites pour obtenir la solution sont toujours valables.

5.2.2 Influence de la longueur de glissement

La longueur de glissement intervient uniquement sur les coefficients $\tilde{f}$ et $\tilde{g}$ de la solution analytique précédente. Comme le problème est linéaire on peut ici encore se contenter d'étudier un problème adimensionné, et choisir la période w comme longueur de référence. On définit également un temps caractéristique de référence $\tau_{ref} = (\eta w)/(\pi\gamma)$ de façon à avoir un temps caractéristique normalisé

$$\frac{\tau}{\tau_{ref}} = \frac{1}{\tilde{f}} \,. \tag{5.10}$$

L'influence de la longueur de glissement se résume alors à l'étude du coefficient $1/\tilde{f}$ en fonction des rapports h/w et b/w. Intuitivement la longueur de glissement ne devrait pas avoir d'influence sur le temps caractéristique pour des films épais, c'est-à-dire pour $h \gg w$, puisque l'écoulement a lieu essentiellement au voisinage de la surface et n'est donc pas influencé par le substrat, et la longueur de glissement aura une influence sur l'écoulement pour des films minces, cas qui sera donc intéressant pour nous. Cette hypothèse est vérifiée sur la figure 5.2 où $1/\tilde{f}$ est représenté en fonction du rapport h/w et pour différentes valeurs de b/w, où l'on voit clairement une transition pour $h/w = 1$ entre le régime des films minces et celui des films épais. Au-delà de cette transition l'histoire de l'amplitude a ne dépend plus de h ni de b, et dépend uniquement de la période w du profil et du rapport η/γ entre la tension de surface et la viscosité. Ce régime permettrait donc de mesurer uniquement le rapport η/γ, mais nécessite de coucher des films ayant une épaisseur supérieure à la période du profil. Cette situation n'est envisageable que pour des périodes inférieures au micromètres en nanoimpression. En dessous de cette transition l'influence de

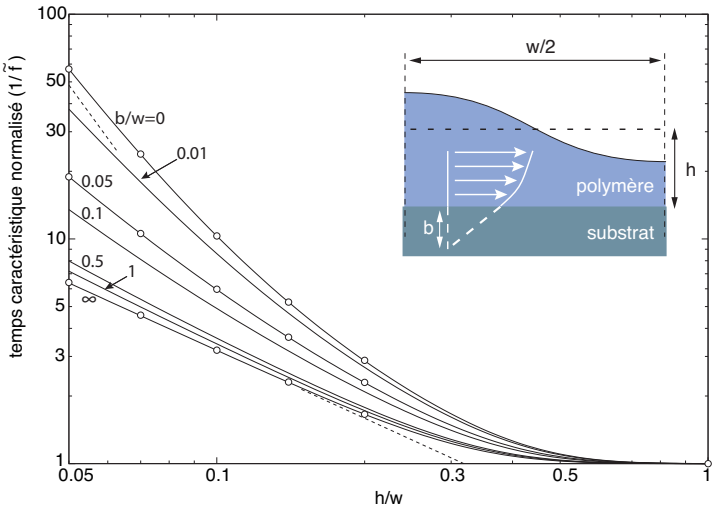


FIGURE 5.2 – Temps caractéristique normalisé par $(\eta w)/(\pi\gamma)$ pour l'effacement d'un profil sinusoïdal d'amplitude infinitésimale à la surface d'un fluide newtonien, pour différentes conditions de glissement définies par le rapport b/w. Les lignes en trait interrompu correspondent aux cas du contact collant ($b/w = 0$) et parfaitement glissant ($b/w = \infty$) pour des films très minces. Les résultats des simulations numériques (symboles) avec une faible amplitude ($a/h = 0{,}05$) sont également représentés.

la longueur de glissement augmente quand l'épaisseur du film diminue. Par exemple pour un rapport $h/w = 0{,}1$, le temps caractéristique dans le cas d'un contact parfaitement glissant est 3 fois plus petit que pour un contact collant, voire 10 fois plus petit pour $h/w = 0{,}05$. Ainsi, comme nous l'avions suggéré, c'est en étudiant des films minces tels que $h/w \leqslant 0{,}05$, que nous aurons des chances d'accéder à la longueur de glissement par l'étude du temps caractéristique. De plus cette étude montre que la meilleure sensibilité à la longueur de glissement est obtenue pour des périodes qui vérifient :

$$b \leqslant w \leqslant 100\, b\,. \tag{5.11}$$

À titre de comparaison, des simulations avec NanoNem ont été faites et reportées sur la figure 5.2 (symboles) pour une très faible amplitude devant l'épaisseur du film ($a/h = 0{,}05$) pour satisfaire à la condition d'amplitude infinitésimale. La parfaite correspondance montre que la solution analytique est alors une très bonne approximation de la solution exacte. D'autres simulations, non présentées ici, montrent que cette correspondance n'est obtenue que pour les faibles amplitudes a. Cependant nous avons besoin de savoir dans quelle mesure cette approximation reste valide, puisqu'en pratique on peut difficilement suivre l'évolution d'un profil avec une amplitude extrêmement petite, et que les profils imprimés le plus facilement ne sont pas des sinusoïdes, mais des créneaux. C'est en comparant le modèle analytique aux simulations de NanoNem que nous avons pu répondre à ces questions.

5.3 Domaine de validité de la solution analytique

On s'intéresse dans cette partie à la vitesse de cisaillement maximale dans le fluide et à l'histoire de l'épaisseur maximale (crête de l'onde) et de l'épaisseur minimale (creux de l'onde) pour déterminer le domaine de validité de la solution analytique.

5.3.1 Vitesse de cisaillement maximale

La solution analytique établie dans la partie précédente suppose que le fluide se comporte comme un fluide newtonien, hypothèse qui peut ne plus être vérifiée si les vitesses de cisaillement dans le domaine deviennent trop importantes. Dans cette situation le polymère aurait localement un comportement rhéofluidifiant, avec une transition marquée par la vitesse de cisaillement critique $\dot{\gamma}_0$ présentée dans le chapitre 2. On se propose donc ici d'évaluer la vitesse de cisaillement maximale dans cette solution analytique et de s'assurer qu'elle reste inférieure à $\dot{\gamma}_0$ pour valider des formules limitées à un comportement newtonien.

Notre démarche est similaire à celle de [63] à la différence que la vitesse de cisaillement dépend en plus de la longueur de glissement b. La vitesse de cisaillement généralisée $\dot{\gamma}_{eq} = \sqrt{2\mathbf{D}:\mathbf{D}}$ peut être calculée à partir de (5.1) et l'on trouve :

$$\left(\frac{\dot{\gamma}_{eq}}{\dot{\gamma}_{ref}}\right)^2 = \alpha(y)^2 \sin^2 kx + \beta(y)^2 \cos^2 kx \tag{5.12}$$

avec la vitesse de cisaillement de référence définie par

$$\dot{\gamma}_{ref} = 4\pi^2 \frac{\gamma a}{\eta w^2} \tag{5.13}$$

et avec

$$\begin{aligned} \alpha(y) &= (1 - \tilde{f}ky - \tilde{g})\sinh ky - \tilde{g}ky\cosh ky \qquad \text{et} \\ \beta(y) &= (1 - \tilde{f}ky - \tilde{g})\cosh ky - \tilde{g}ky\sinh ky\,. \end{aligned} \tag{5.14}$$

Ainsi, un extremum de la vitesse de cisaillement généralisée est obtenu si

$$\left[\alpha(y)^2 - \beta(y)^2\right]\sin 2kx = 0\,. \tag{5.15}$$

La résolution de cette équation donne deux solutions qui sont $\sin 2kx = 0$ ou $|\alpha(y)| = |\beta(y)|$. Cette résolution n'est pas détaillée ici (voir [108]), mais elle nous permet, analytiquement ou numériquement, de déterminer la position du point du fluide où la vitesse est maximale et par conséquent la valeur du maximum. L'évolution de ce maximum dépend fortement de la longueur de glissement b et les résultats sont présentés sur la figure 5.3. Comme nous l'avions déjà remarqué, l'effet du glissement disparaît pour des films épais avec de nouveau la condition $h/w \geqslant 1$. Sous cette condition, la valeur maximale $\dot{\gamma}_{eq}/\dot{\gamma}_{ref} = 1/e \approx 0{,}368$ est atteinte. On observe également le point remarquable $h/w = 0{,}388$ où le glissement n'a pas d'influence avec une valeur maximale $\dot{\gamma}_{eq}/\dot{\gamma}_{ref} = 0{,}431$, ce qui définit un point fixe pour toutes les courbes comme le montre la figure 5.3. Pour des rapports $h/w \geqslant 0{,}388$ l'influence du glissement est moindre relativement au cas $h/w \leqslant 0{,}388$ où la valeur maximale de $\dot{\gamma}_{eq}/\dot{\gamma}_{ref} = 0{,}552$ est obtenue pour un glissement parfait avec $h/w = 0{,}191$. Ces courbes permettent donc d'obtenir une majoration de la vitesse de cisaillement maximale dans le fluide. Pour que le modèle newtonien s'applique,

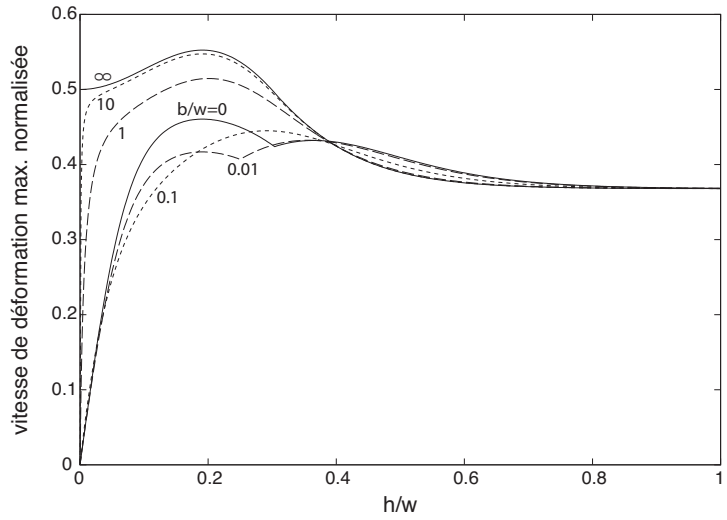


FIGURE 5.3 – Maximum de la vitesse de cisaillement généralisée, normalisée par $4\pi^2\gamma a/(\eta w^2)$, atteint en dessous de la surface libre pour différentes conditions de glissement définies par le rapport b/w.

il suffit donc que le majorant soit inférieur à la vitesse de cisaillement critique du matériau $\dot{\gamma}_0$ et donc que la relation

$$a < 0{,}046\frac{\eta w^2}{\gamma}\dot{\gamma}_0 \tag{5.16}$$

soit respectée. Cette relation nous suggère donc d'avoir une amplitude assez faible, avec une valeur limite déterminée par la période w de l'onde, par le rapport entre la viscosité et la tension de surface, et enfin par $\dot{\gamma}_0$. Toute l'analyse, notamment développée dans la partie 5.2.1, suppose que le profil de la surface libre est une sinusoïde tout au long de l'effacement, ce qui est vérifié par des simulations numériques dans la partie suivante.

5.3.2 Amplitude maximale

On se place dans le cas limite $h/w = 0{,}05$ défini en 5.2.2 pour que la longueur de glissement ait une influence non négligeable sur l'écoulement, et on compare la solution analytique aux simulations avec NanoNem pour différentes valeurs de l'amplitude en faisant varier le rapport a/h, afin de déterminer dans quelle mesure le modèle de décroissance exponentielle est applicable. Seuls les cas extrêmes avec un contact collant et un contact parfaitement glissant entre le fluide et le substrat sont présentés, le cas d'un contact partiellement glissant étant nécessairement entre ces deux limites.

Une étude menée pour les rapports $a/h = 0{,}5$ et $0{,}8$ montre dans un premier temps que les courbes obtenues avec NanoNem dans le cas d'un contact collant sont en parfait accord avec les résultats de Keunings et Bousfield [106], et de Kheshgi et Scriven [105], où l'on observe que les crêtes s'effacent systématiquement plus rapidement que les creux, ce qui montre que le profil sinusoïdal n'est pas maintenu tout au long de l'écoulement.

La comparaison avec la solution analytique est présentée sur la figure 5.4 pour $a/h = 0{,}5$ avec

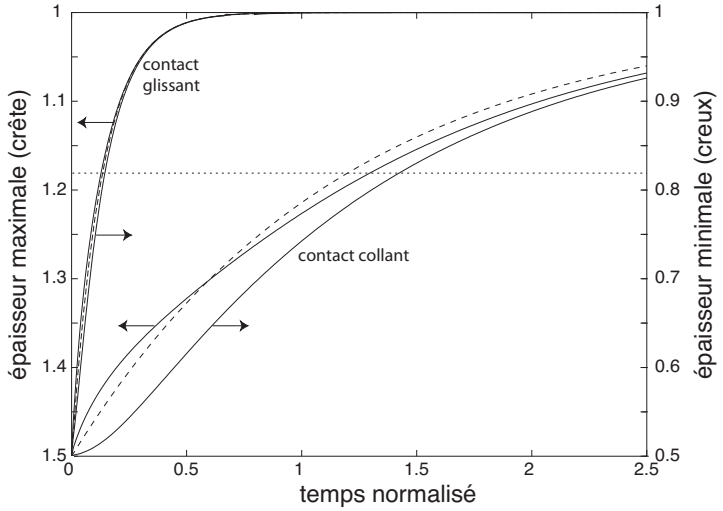


FIGURE 5.4 – Histoire de l'épaisseur maximale et minimale du film avec $a/h = 0{,}5$ et $h/w = 0{,}05$. Les épaisseurs sont normalisées par h et le temps est normalisé par le temps caractéristique (5.9) obtenu pour un contact collant. La ligne en trait discontinu représente la solution analytique pour des amplitudes infinitésimales. La ligne horizontale en pointillé représente l'amplitude initiale diminuée d'un facteur e^{-1}.

les histoires des épaisseurs maximale (crêtes) et minimale (creux), normalisées par l'épaisseur moyenne h, en fonction du temps, normalisé par le temps caractéristique (5.9) obtenu pour un contact collant (b=0). Sur cette figure on voit que l'évolution des crêtes et des creux calculée numériquement (trait continu) n'obéit par à la loi exponentielle du modèle analytique (trait interrompu), ce qui est particulièrement évident pour l'évolution sigmoïdale du creux dans le cas collant. Cependant un temps caractéristique de décroissance exponentielle peut être défini à partir de l'amplitude initiale diminuée d'un facteur e^{-1}, représentée par une ligne horizontale en pointillé sur la figure 5.4. À partir de cette amplitude la solution analytique donnera une meilleure approximation pour les crêtes que pour les creux avec cette définition, en particulier lorsque l'on aura du glissement à l'interface. Enfin la solution analytique donne des résultats plus fiables pour des temps très long, mais cela représente peu d'intérêt d'un point de vue pratique si l'on doit mesurer un profil quasiment plat.

Pour des amplitudes plus faibles les deux solutions se rapprochent et le cas le plus défavorable est obtenu dans le cas d'un contact collant à l'interface fluide-solide. Ces solutions sont présentées sur la figure 5.5 avec l'histoire des crêtes et des creux en fonction du temps. Lorsque les solutions sont proches les histoires des crêtes et des creux sont confondues. La figure 5.5 montre alors que pour un rapport $a/h = 0{,}3$ la solution numérique reste très proche de la solution analytique (rectiligne) pour une amplitude infinitésimale, et un début d'éloignement des deux solutions pour un rapport $a/h = 0{,}5$. Des simulations supplémentaires ont permis de définir une transition pour le rapport $a/h = 0{,}37$ pour que les temps caractéristiques de d'effacement des crêtes et des creux ne diffèrent que de 10 % entre la solution analytique et la solution numérique. Ainsi pour les films minces la mesure de b avec la méthode analytique sera possible en considérant des amplitudes telles que l'on ait le rapport $a/h \leqslant 0{,}37$.

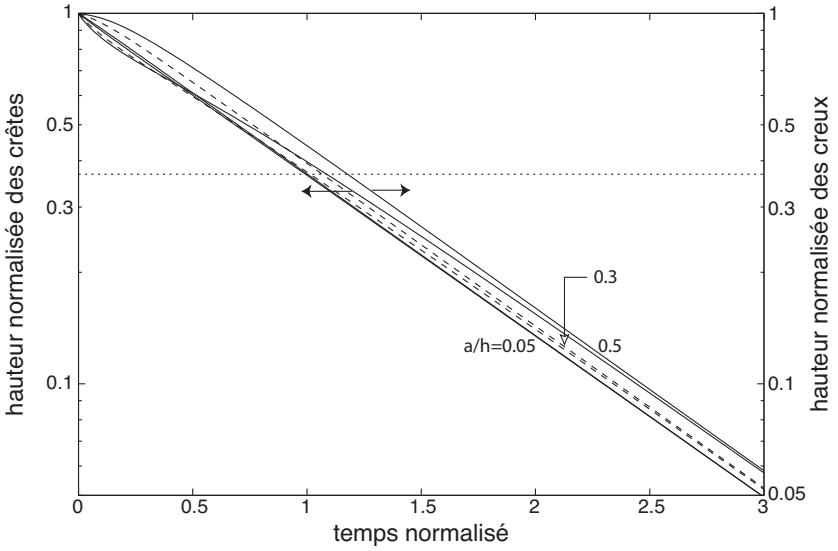


FIGURE 5.5 – Histoires de la hauteur des crêtes et des creux du profil sinusoïdal pour $h/w = 0{,}05$ et $a/h = 0{,}05$, 0,3 (en trait discontinu pour la lisibilité) et 0,5 pour un contact collant à l'interface fluide-solide. Les hauteurs sont normalisées par l'épaisseur moyenne h et le temps est normalisé par le temps caractéristique (5.9) obtenu pour un contact collant.

5.3.3 Extension à un profil en créneaux

En pratique les motifs dont on dispose pour structurer les films sont des créneaux, comme présenté sur la figure 5.6, et non des sinusoïdes, ces dernières étant relativement difficiles à fabriquer avec des moyens conventionnels de microélectronique. Cependant, en utilisant les séries de Fourier, un créneau peut être décomposé comme une somme (infinie) de sinusoïdes

$$y(x) = a\frac{4}{\pi}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{(-1)^j}{2j+1}\cos\left[2\pi(2j+1)\frac{x}{w}\right] \tag{5.17}$$

et ici se pose naturellement la question de savoir si les résultats obtenus précédemment peuvent être étendus au cas du créneau en sommant les réponses pour chaque mode j de (5.17) de période $w_j = w/(2j+1)$ et d'amplitude $a_j = 4a/((2j+1)\pi)$. Cette extension est possible avec la propriété de décroissance des amplitudes a_j quand j augmente et l'indépendance du rapport $a_j/w_j = 4a/(\pi w)$ entre les modes. Si le créneau a une amplitude infinitésimale, la première propriété nous garantit que tous les modes auront aussi une amplitude infinitésimale, et la règle établie à la partie 5.3.2 ne devra être vérifiée que pour le mode fondamental. La seconde propriété nous permet de montrer que la linéarisation de la courbure faite à la partie 5.2.1 reste valide pour tous les modes j. Ainsi chaque mode vérifie indépendamment les conditions aux limites et équations du problème. Pour la condition établie dans la partie 5.3.1, qui s'assure que les vitesses de cisaillement restent inférieures à la vitesse de cisaillement critique, l'inégalité fait intervenir l'amplitude a_j et le carré de la période w_j pour un mode j donné. Compte tenu

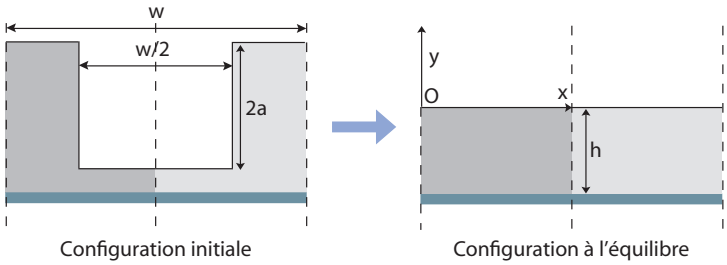


FIGURE 5.6 – Notations utilisées pour un profil initial de la surface libre en créneau. Pour des raisons de symétrie (les lignes interrompues définissent les axes de symétrie), le domaine d'étude est limité à la surface en gris foncé.

de l'égalité $a_j/w_j = 4a/(\pi w)$ cette condition peut s'écrire :

$$a_j < 0{,}046\frac{\eta w_j^2}{\gamma}\dot{\gamma}_0 \quad \overset{w_j=\frac{w}{2j+1}}{\Leftrightarrow} \quad \frac{a}{w^2} < 0{,}036\frac{\eta\,\dot{\gamma}_0}{\gamma(2j+1)}\,. \tag{5.18}$$

Cette condition dépend de l'indice j et n'est donc pas la même pour tous les modes. Elle est plus contraignante pour les modes élevés. Enfin, pour un rapport a/w^2 non nul elle ne peut plus être satisfaite à partir d'un certain mode j_0. Cependant ces modes de très faible longueur d'onde vont disparaître très vite lors de l'effacement (le temps caractéristique d'effacement étant proportionnel à w_j^4). Ainsi, l'évolution du profil initial en créneau de période w combine l'évolution simultanée de profils sinusoïdaux de période $w/3$ et d'amplitude $4a/(3\pi)$, de période $w/5$ et d'amplitude $4a/(5\pi)$, et ainsi de suite selon l'incrémentation définie par la formule (5.17).

Le temps caractéristique d'effacement du créneau ne peut pas être défini dès les premiers instants où l'effacement combiné des sinusoïdes ne se traduit pas par une simple décroissance exponentielle de la hauteur maximale du créneau. Ce résultat est visible sur la figure 5.7 où l'on simule l'effacement d'un profil initial en créneau pour $h/w = 0{,}05$ et $a/h = 0{,}3$, et pour trois conditions de glissement différentes. Sur cette figure la hauteur du point situé initialement au milieu du plateau supérieur est représentée en fonction du temps. La hauteur est normalisée par l'épaisseur moyenne h et le temps est normalisé par le temps caractéristique (5.9) obtenu pour un contact collant. On voit ici qu'aux temps courts la hauteur commence par augmenter, atteint un maximum, puis diminue jusque tendre vers 0. La solution analytique avec les six premiers modes de la série de Fourier est représentée en trait discontinu. Aux temps courts la différence entre la solution numérique et la solution analytique est importante puisque peu de modes sont représentés dans la série de Fourier. En revanche une très bonne correspondance est observée aux temps longs, et une décroissance exponentielle peut être définie pour une hauteur diminuée d'un facteur e^{-1} par rapport à la hauteur initiale, matérialisée par la ligne horizontale en pointillé. Sous cette condition le temps caractéristique de décroissance correspond à celui de l'onde de plus grande période dans la série de Fourier et les résultats établis sur les ondes s'appliquent à nouveau.

Ainsi, cette étude montre qu'à partir d'un film d'épaisseur moyenne h structuré avec des créneaux de profondeur $2a$ et de période w il est possible d'utiliser les résultats analytiques

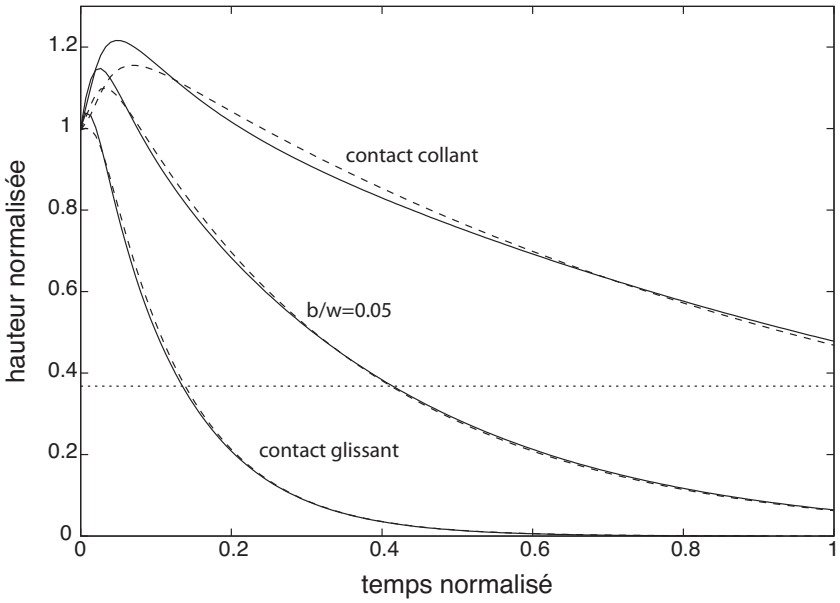


FIGURE 5.7 – Évolution de la hauteur maximale d'un profil initial en créneau pour $h/w = 0{,}05$ et $a/h = 0{,}3$ pour différentes conditions de glissement à l'interface fluide-solide. La comparaison de la solution numérique (trait continu) est faite avec celle établie analytiquement à partir des 6 premiers modes de la série de Fourier (trait discontinu). La normalisation est la même que dans la figure 5.5

pour mesurer la viscosité du film et la longueur de glissement si l'on respecte les trois relations

$$a/h < 0{,}3 \qquad h/w < 0{,}05 \qquad a < 0{,}036\frac{\eta w^2}{\gamma}\dot{\gamma}_0\,. \tag{5.19}$$

Une décroissance exponentielle de la hauteur maximale sera alors observée pour des amplitudes inférieures à a/e, dont le temps caractéristique τ est celui donné par la formule (5.9), qui fait intervenir la longueur de glissement, avec une bonne sensibilité si l'on satisfait la relation $b \leqslant w \leqslant 100\,b$. Cette dernière relation ne peut pas être vérifiée a priori mais nous donne un ordre d'idée de la longueur de glissement que l'on pourra mesurer. La démarche consisterait alors à mesurer le temps τ pour différentes épaisseurs et différentes périodes afin de déterminer les deux inconnues que sont la viscosité du matériau à la température d'effacement et la longueur de glissement.

5.4 Effacement de micro-rainures fabriquées par nanoimpression

On a souhaité mettre en application les résultats établis dans la partie précédente pour mesurer la longueur de glissement entre un polystyrène et le substrat en silicium dont la surface n'est pas traitée. À ce stade des difficultés expérimentales, principalement liées aux incertitudes sur la température du film, n'ont pu être totalement résolues pour calculer cette longueur.

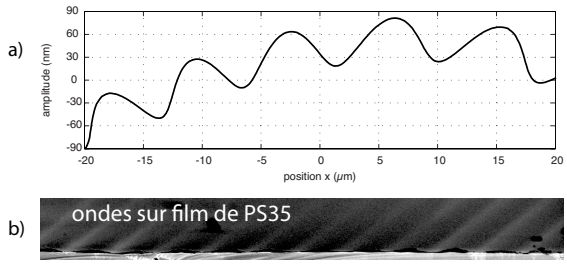


FIGURE 5.8 – Mesure du profil de la surface libre au microscope à force atomique (a) et image obtenue au microscope à balayage électronique d'un film partiellement flué pour des motifs d'une période de 4 μm (b). L'épaisseur moyenne est de 126 nm et l'amplitude de 130 nm.

Ces incertitudes ont été mises en évidence grâce à la mesure des temps caractéristiques de décroissance sous différentes conditions. Nous souhaitons ainsi présenter dans cette partie les difficultés rencontrées et les avancées qui ont été réalisées, et montrer des premiers éléments de comparaison entre les mesures microscopiques et macroscopiques de la viscosité. Les résultats obtenus ici ne concernent que le PS35.

5.4.1 Les paramètres critiques

Les grandeurs qui vont influencer nos résultats sont la période w des motifs, l'épaisseur moyenne h, l'amplitude a des structures et la température T de l'effacement.

Les deux premiers paramètres vont déterminer l'erreur commise sur l'ajustement des données au modèle analytique. Ils dépendent des moyens de fabrication des moules et du dépôt des films. Avec le savoir faire du CEA/LETI pour la fabrication de composants pour la microélectronique, les tolérances de fabrication sont très faibles et on a pu mesurer des écarts-types inférieurs à 10 nm pour des périodes de 2 micromètres. Pour les films, la variation d'épaisseur est généralement de l'ordre de ± 1 nm à l'échelle d'une plaque de 200 mm pour des épaisseurs de l'ordre de 100 nm. Localement, l'épaisseur du film de polymère peut être obtenue par ellipsométrie avec une incertitude inférieure à 0,1 %.

Les deux derniers paramètres vont déterminer l'erreur commise sur la mesure du temps caractéristique. Les mesures des amplitudes a au microscope à force atomique présentaient des dérives de mesure, illustrées sur la figure 5.8a. Nous avons souhaité soustraire ces dérives des mesures pour obtenir un profil de moyenne nulle dont toutes crêtes avaient la même hauteur. Pour s'assurer que le profil réel était effectivement proche de ce cas idéal nous avons réalisé une étude des surfaces au microscope à balayage électronique, présentée figure 5.8b. Ces images montrent d'une part que la surface est très régulière et que ce sont bien des dérives de mesure que l'on observe sur la figure 5.8a. D'autre part on voit que la caractérisation de ces échantillons est délicate même avec des moyens sophistiqués. Sur la figure 5.8a l'épaisseur minimale est à peine visible. En utilisant le microscope à force atomique, l'erreur commise sur a est de l'ordre du nanomètre. Pour déterminer les valeurs maximales et minimales du profil, plusieurs méthodes

sont possibles. Notre approche est présentée ci-après dans la partie 5.4.5, où l'on montre qu'une incertitude de ± 1 nm peut être obtenue à partir des mesures.

Enfin la température est le paramètre qui sera critique dans notre cas. Dans nos essais la température sera fixée grâce à des plaques chauffantes pouvant être contrôlées à $\pm 0{,}1^{\circ}$ en moyenne pour une plaque de 200 mm. Le contrôle de la température nous permet d'avoir une viscosité relativement constante lors de l'effacement. En utilisant les mesures expérimentales on obtient une erreur de 2,5 % sur la viscosité à 90°, qui descend à 1,5 % à 110° pour le PS35. Cette erreur reste relativement faible et comparable aux erreurs calculées pour les paramètres précédents, mais cela suppose que le polymère est à la température du substrat. Nous verrons dans la partie 5.4.6 que cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée et que les erreurs sur la mesure de la viscosité peuvent être jusque 5 fois plus grandes.

5.4.2 Choix des paramètres géométriques

Les règles mentionnées à la fin de la partie 5.3.3 sont utilisées pour déterminer les valeurs maximales ou minimales que peuvent prendre les paramètres h, a et w, et fixer un domaine d'étude. Connaître l'ordre de grandeur de la longueur de glissement est un bon point de départ pour choisir w grâce à la relation $b \leqslant w \leqslant 100\,b$. Par exemple, si b est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, des motifs avec une période comprise entre 10 nm et 1 μm seront les plus appropriés. Cette relation donne la première limitation de la méthode, puisque les périodes mises en jeu doivent être comparables la longueur de glissement. Dans notre cas la période w était imposée et de l'ordre du micromètre. Une fois les valeurs de w fixées, la hauteur maximale $h_{\max} = 0{,}05\,w$ est définie pour avoir une influence de b. L'amplitude maximale garantissant un comportement newtonien $a_{mat} = 0{,}036\frac{\eta w^2}{\gamma}\dot{\gamma}_0$ est estimée en première approche avec les paramètres macroscopiques du matériau. Cette amplitude devra être comparée à $a_{geom} = 0{,}3\,h$ qui garantit que la solution analytique s'applique. La valeur minimale est retenue. Les valeurs minimales de h et a sont déterminées en fonction des moyens de fabrication et de caractérisation. Dans notre cas prendre les valeurs $h_{\min} = 50$ nm et $a_{\min} = 5$ nm nous semblait être raisonnable. Pour des épaisseurs plus petites les hypothèses de la mécanique des milieux continus sont remises en question pour le PS35 ($h_{\min}$ correspondrait alors à dix fois le rayon de giration). En dessous de 5 nm d'amplitude les profils sont difficilement exploitables. En suivant cette démarche pour une structure de période 6 μm, l'épaisseur maximale vaut $h_{max} = 300$ nm et l'amplitude a_{mat} =25 nm. Si $h = 300$ nm, l'amplitude limitante est a_{mat} puisque a_{geom} vaut 90 nm. Le même cas est observé pour $h = 100$ nm avec a_{geom} qui vaut 30 nm, supérieur à la limite a_{mat}.

5.4.3 Fabrication des structures

Pour fabriquer nos structures nous n'avons pas pu concevoir de moule spécifique pour notre application et avons dû choisir parmi les moules mis à disposition par le CEA. Cela nous a laissé un peu moins de flexibilité pour définir nos géométries. Néanmoins un moule comportant quatre réseaux de lignes a pu être identifié. Les deux réseaux que nous avons utilisés sont présentés sur la figure 5.9. Ces lignes ont un rapport largeur de motif sur période constant égale à 0,5 pour des périodes d'environ 2, 4, 6 et 8 μm. Le moule a été fabriqué par des moyens conventionnels de lithographie optique, et nous l'avons utilisé en nanoimpression thermique pour fabriquer nos structures dans les films de polystyrène. Les réseaux ayant une surface de 5×5 mm on peut supposer qu'en leur milieu les hypothèses de symétrie et périodicité sont satisfaites.

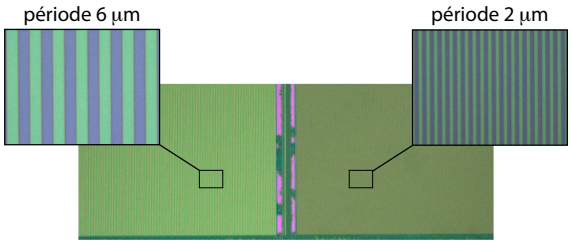


FIGURE 5.9 – Réseaux de lignes utilisés pour mesurer les temps caractéristiques de décroissance. Images optiques avec les agrandissements de chacun des réseaux.

Les principaux résultats sont présentés pour l'effacement de motifs avec les réseaux de période 2 et 6 μm. Les dimensions maximales a_{mat} et $h_{\max}$ établies dans la partie 5.4.2 valent respectivement 2,8 nm et 100 nm pour les lignes de période $w = 2$ μm, et 25 nm et 300 nm pour celles de période $w = 6$ μm. Le cas w =2 μm est un cas limite puisque l'amplitude est inférieure à notre limite de 5 nm. Ce cas sera quand même étudié puisqu'il apportera des éléments intéressants pour la comparaison entre des mesures de viscosité en couche mince et sur des films épais.

L'impression de ce moule se fait sur la presse à piston rigide EVG520 à une température élevée ($T_g + 70^{\circ}$C) pendant des temps longs (2 heures). Ce temps d'impression permet au polymère de se relaxer. Pour des temps plus courts l'on peut observer dès le début de l'effacement des déformations de la surface libre qui ne correspondent pas à celles des modèles établis dans la partie 5.2.1. Ces déformations sont présentées sur la figure 5.10 où l'on a réalisé plusieurs impressions dans des films de PS280 d'épaisseur 226 nm à $T_g + 35 = 135^{\circ}$C. La pression était d'environ 12 bars pour toutes les impressions. Les durées d'impression étaient de 16, 20 et 56 minutes permettant d'avoir un remplissage total du moule. Les structures sont de période 8 μm. La hauteur des profils est de 130 nm à l'état initial. L'effacement se fait à 140°C pendant 1 minute pour les impressions de 16 et 20 minutes, et pendant 2 minutes pour celle de 56 minutes. Si le matériau était relaxé les profils auraient dû être très similaires comme c'est le cas sur les flancs de gauche des créneaux. Ce n'est pas le cas sur la totalité de la surface libre. Ce que l'on observe est un affaissement de la partie centrale (où le polymère a été étiré) et une reprise d'épaisseur des parties basses (où le polymère a été comprimé) qui sont plus importants pour les temps d'impression courts. À titre de comparaison le profil initial et le profil flué, calculés avec le modèle de Fourier et les paramètres macroscopique du matériau, sont également présentés sur la figure 5.10 en trait continu.

Définir un temps d'impression minimal pour ne pas avoir ce phénomène est très délicat car il faudrait pouvoir estimer le temps d'impression pour avoir un remplissage complet, auquel il faut rajouter le temps de relaxation du polymère en couche mince. Une première approximation du temps d'impression peut être faite en exploitant le comportement macroscopique du polymère, point abordé dans le chapitre suivant. Pour lever temporairement ces verrous on peut simplement imprimer à haute température (T_g+70°) pendant des temps longs (environ 2 heures).

Après l'impression, la plaque de silicium recouverte de sa couche de polymère structurée est découpée en plusieurs échantillons.

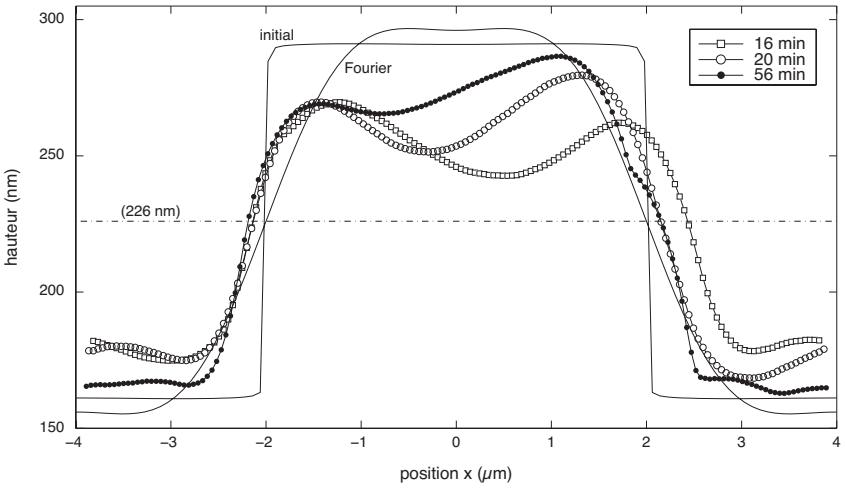


FIGURE 5.10 – Evolution de la surface libre de créneaux obtenus pour différents temps d'impression et après 1 minute (symboles blancs) et 2 minutes (symboles noirs) de fluage à 140°C. Le profil initial est représenté ainsi que le profil théorique nivelé à $t = 136$ s. La ligne horizontale représente la hauteur moyenne du film.

5.4.4 Protocole expérimental d'effacement

Le suivi du profil de la surface libre en temps réel n'était pas possible avec les moyens dont nous disposions. En effet cela supposerait que l'on puisse maintenir l'échantillon à une température donnée et scanner la surface en même temps. Le polymère, chauffé au-dessus de sa température de transition vitreuse, se comporte alors comme un fluide, ce qui rend l'utilisation de moyen de mesure par contact mécanique inappropriée. La caractérisation par méthode optique comme l'ellipsométrie n'est quant à elle pas envisageable à cause de la dimension des motifs, et donnerait une valeur de l'épaisseur moyenne et non pas la hauteur des crêtes et des creux de la surface libre. La méthode utilisée dans notre cas consiste alors à chauffer l'échantillon à une température fixée pendant une durée donnée, puis à faire une trempe pour figer la géométrie comme illustré sur la figure 5.11. L'échantillon étant alors solide on peut effectuer une mesure par contact mécanique. Dans notre cas nous avons utilisé un microscope à force atomique (AFM). Avant de réaliser les mesures on dépose une petite goutte d'encre sur l'échantillon afin d'avoir un point de repère. On localise ensuite les centres des réseaux que l'on souhaite étudier par rapport à ce point, coordonnées que l'on enregistre et que l'on réutilise pour les autres mesures faites aux différents instants. Une caméra optique permet de positionner l'origine du microscope sur le repère sur l'échantillon avec une précision de ± 100 μm, puis le déplacement est effectué grâce à un support motorisé avec une précision de ± 100 nm. On peut ainsi supposer que les mesures effectuées à des temps différents sont faites sur les mêmes structures.

Avec cette méthode de trempes successives, on utilise le fait que le silicium est un bon conducteur et que le film ne fait qu'une centaine de nanomètres d'épaisseur pour ne chauffer que le silicium par la face arrière à l'aide d'une plaque chauffante. Comme évoqué dans la partie 5.4.1, nous verrons dans la partie 5.4.6 que cela n'est pas suffisant pour maintenir la température du film à la température de la plaque chauffante.

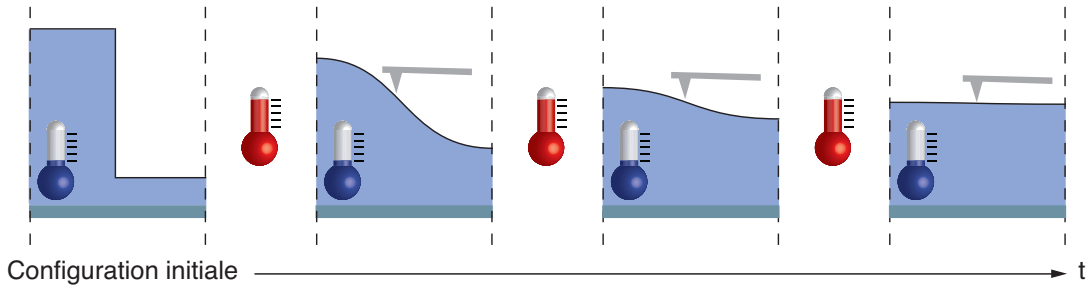


FIGURE 5.11 – Protocole expérimental utilisé pour mesurer le profil de la surface libre à différents instants de l'effacement. La caractérisation est faite à l'aide d'un profilomètre ou d'un microscope à force atomique après avoir fait une trempe pour arrêter l'écoulement.

Dans notre cas la température de la plaque chauffante est contrôlée à $\pm 0{,}1^{\circ}$, et l'on suppose que le temps de chauffe est de l'ordre de la seconde. Pour le refroidissement l'échantillon est posé sur un support métallique qui est à température ambiante et un temps de refroidissement de l'ordre de la seconde peut aussi être supposé. La température n'influence que le temps d'effacement, et elle est déterminée de façon itérative avec un premier échantillon de manière à avoir un effacement complet des structures en moins d'une heure quand cela est possible. Comme ce temps dépend de la période des structures considérées, un compromis doit être fait si l'on veut pouvoir comparer les mesures de la viscosité avec différentes périodes, en sachant que si la période est multipliée par un facteur 2, le temps de décroissance est multiplié par un facteur 16, ce qui serait le cas pour $w = 4$ et $w = 8$ μm. Avec un temps caractéristique minimal de 5 minutes pour limiter le bruit de mesure, le temps caractéristique de la plus grande période est de l'ordre de l'heure, donc des expériences de plusieurs heures. Pour améliorer ce point, des structures avec des périodes plus rapprochées faciliteraient la comparaison, avec par exemple un incrément de 5 % de la période entre chaque motif afin de ne modifier que de 20 % le temps caractéristique de décroissance.

5.4.5 Traitement des images AFM

La mesure du profil de la surface libre se fait à l'aide d'un microscope à force atomique Veeco. Le microscope ne disposant pas de système d'alignement, ce qui nous permettrait de ne mesurer qu'une seule ligne perpendiculaire aux motifs, celui-ci est effectué manuellement à quelques degrés près. Une image rectangulaire en deux dimensions est enregistrée, et l'alignement est corrigé plus finement lors du traitement des images. La longueur de l'image, qui correspond à la direction perpendiculaire aux motifs, est égale à 5 périodes des motifs et la largeur égale à 1/16 de la longueur. De ces images on souhaite extraire la période w et l'histoire de la hauteur des crêtes sur une courbe obtenue en faisant la moyenne des profils dans la direction des rainures. Comme on peut le voir pour une coupe de l'image originale sur la figure 5.12a en trait continu, les images contiennent des dérives de mesure (plan et arc moyen), qu'il est nécessaire de supprimer par un traitement d'image. Ce traitement est fait dans Matlab à partir des images brutes en cinq étapes, dont certaines sont illustrées sur la figure 5.12. Dans un premier temps on élimine la surface moyenne de l'image Z en minimisant la fonctionnelle

$$\Phi_1 = \sum_{i,j} (Z(x_i, y_j) - P(x_i, y_i))^2 \tag{5.20}$$

où P est un polynôme d'ordre 2 en x et en y et dont les constantes sont les inconnues. La minimisation donne un système matriciel linéaire, et la solution nous permet de soustraire le polynôme P à l'image entière Z. Dans un second temps on cherche la direction des rainures en utilisant le gradient de l'image. On sait que dans la direction cherchée le gradient est nul (hauteur constante), et que donc il existe un angle θ tel que le vecteur $\vec{v}(\theta) = \cos\theta.\vec{x} + \sin\theta.\vec{y}$ soit orthogonal au gradient ∇Z. Un tel angle peut être trouvé en minimisant la fonctionnelle

$$\Phi_2 = (\nabla Z.\vec{v}(\theta))^2 \ . \tag{5.21}$$

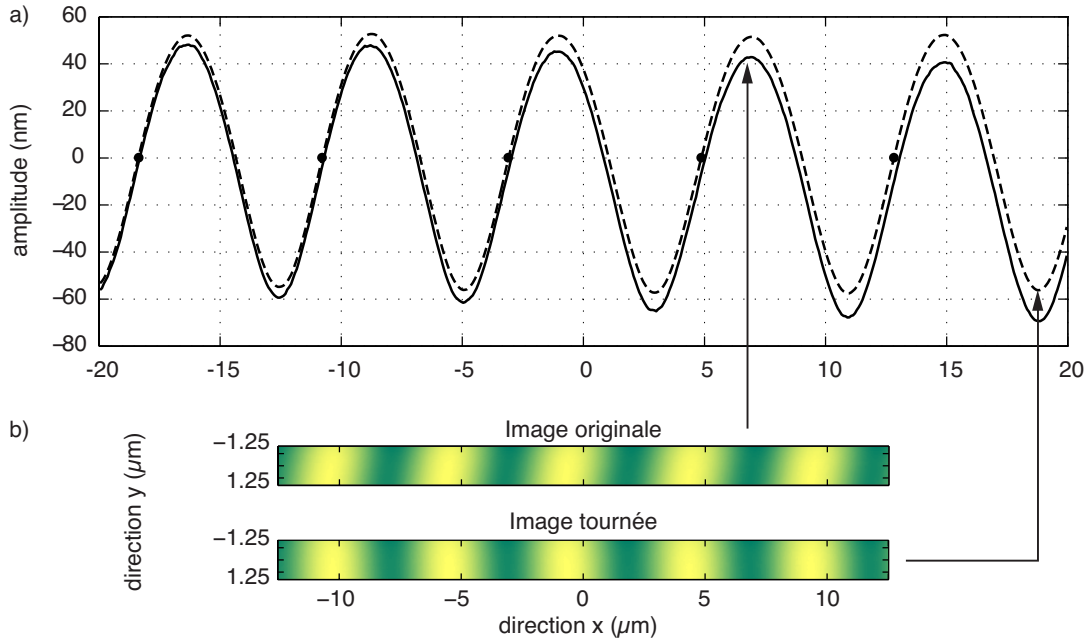


FIGURE 5.12 – Rotation et correction des images AFM pour le calcul de la position moyenne de la surface libre dans la direction y. L'angle calculé pour l'image présentée est de 1,023°.

La minimisation de paramètre θ aboutit à la résolution d'un système non linéaire que l'on résout par la méthode de Newton-Raphson. Sur l'ensemble de nos images les angles calculés étaient compris entre -5 et $5°$, et ils ont permis de pivoter les images comme illustré sur la figure 5.12b. Sur cet exemple l'angle vaut 1,023° et est amplifié avec un facteur 10 sur la figure. Dans un troisième temps on effectue une moyenne sur la largeur de l'image, et on obtient le profil en trait interrompu de la figure 5.12a. On voit alors que la période des motifs est légèrement plus grande que celle du profil initial comme on pouvait s'y attendre. Dans un quatrième temps on identifie le nombre de périodes contenues dans la mesure en calculant les points d'intersection de la courbe et de la droite d'équation $y = 0$. En ne retenant qu'un point sur deux comme illustré sur la figure 5.12a on peut alors mesurer la période moyenne w_m des motifs. On réduit ensuite la longueur du signal à un nombre entier de périodes et on ajuste la hauteur de la courbe pour avoir une valeur moyenne nulle.

À l'issue de ces quatre étapes on obtient un profil qui représente la position de la surface libre par rapport à l'épaisseur moyenne h. La hauteur des crêtes cherchée correspond alors directement aux maximums du profil mesuré. La cinquième et dernière étape consiste alors

à détecter les maximums de la courbe. Pour cela on identifie tous les points tels que la hauteur soit positive, puis on cherche les portions de courbes continues. Sur chaque portion de courbe on cherche enfin le maximum, et la hauteur finale retenue correspond à la moyenne de chaque maximum. En répétant ces opérations pour les images obtenues à différents instants d'effacement on obtient l'évolution temporelle de la hauteur.

5.4.6 Application et résultats

Le premier résultat concerne un réseau contenant les motifs ayant une période de 6 μm. En appliquant la démarche proposée dans la partie 5.4.2, on obtient l'épaisseur maximale du film de polymère qui vaut 300 nm, et la valeur de l'amplitude $a_{mat} = 25$ nm. Dans le cas présent on utilise un film de 226 nm, ce qui nous donne une amplitude $a_{geom} = 67$ nm, bien supérieure à a_{mat} qui reste l'amplitude limitante qu'il ne faudrait pas dépasser. L'amplitude initiale du créneau était de 130 nm et la température d'effacement de 105°C, soit $T_g + 45$°C. Toutes les règles établies dans les parties 5.2 et 5.3 seront rigoureusement vérifiées au bout de 23 minutes d'effacement environ, instant où l'amplitude maximale devient inférieure à $a_{mat} = 25$ nm. Les trempes sont réalisées au bout de 1, 3, 5, 12, 17, 25, 40 et 50 minutes. Les cinq premières mesures ne vérifient pas pleinement nos conditions. Cependant nous verrons que les conditions expérimentales imposent une incertitude importante sur les mesures de la viscosité. L'utilisation des cinq derniers points de mesure change peu les résultats et nous permet d'avoir une meilleure évaluation de la vitesse de décroissance des courbes. L'utilisation de ces cinq points de mesure est équivalente à considérer une limite de $a_{mat} = 32$ nm, limite utilisée dans toute la suite. Les surfaces libres mesurées et traitées sont présentées sur la figure 5.13. Sur cette figure l'origine de la hauteur est prise au niveau de la surface moyenne et les points noirs représentent les maxima détectés par notre algorithme pour le calcul des amplitudes. On voit ici que le traitement des données fonctionne très bien, hormis pour le creux situé entre 8 et 10 μm, où la surface libre présente un artefact de mesure et le minimum est détecté à -70 nm au lieu de -67 nm, valeur moyenne des trois autres creux avec un écart-type inférieur au nanomètre. Cette erreur ne change rien aux résultats puisque c'est une amplitude aux premiers instants où la décroissance exponentielle n'est pas encore établie, mais elle permet d'illustrer une limite de notre méthode de traitement. En effet en cherchant le minimum d'un creux avec une mesure ayant un peu de bruit ou un décrochement comme dans notre exemple, la valeur de ce minimum peut être sensiblement affectée. La recherche de l'amplitude maximale avec une analyse de Fourier serait moins sensible à ce type de défaut de mesure qui n'influence que les amplitudes des hautes fréquences spatiales. On fait donc attention lors du traitement des données que ce type d'artefact ne soit pas présent, sinon la période correspondante peut être retirée de l'analyse.

Les évolutions de la hauteur maximale et de la hauteur minimale en fonction du temps sont présentées sur la figure 5.14, où l'on voit que pour $t < 1000$ s la décroissance des crêtes est plus rapide que celle des creux. Cette différence est presque entièrement compensée à partir de $t = 1500$ s où l'on retrouve une évolution symétrique des courbes par rapport à l'axe des abscisses. Sur cette figure est représentée la hauteur de 32 nm à partir de laquelle les mesures sont utilisées pour le calcul du taux de décroissance. L'interpolation d'une fonction exponentielle est donc faite avec les cinq derniers points et elle donne le temps τ de décroissance exponentielle aux temps longs. La valeur de τ vaut environ 29 minutes et les résultats de l'interpolation sont présentés sur la figure 5.15. Sur cette figure en échelle semi-logarithmique, on voit que l'interpolation est acceptable avec une erreur relative de 8 % environ, erreur un peu supérieure

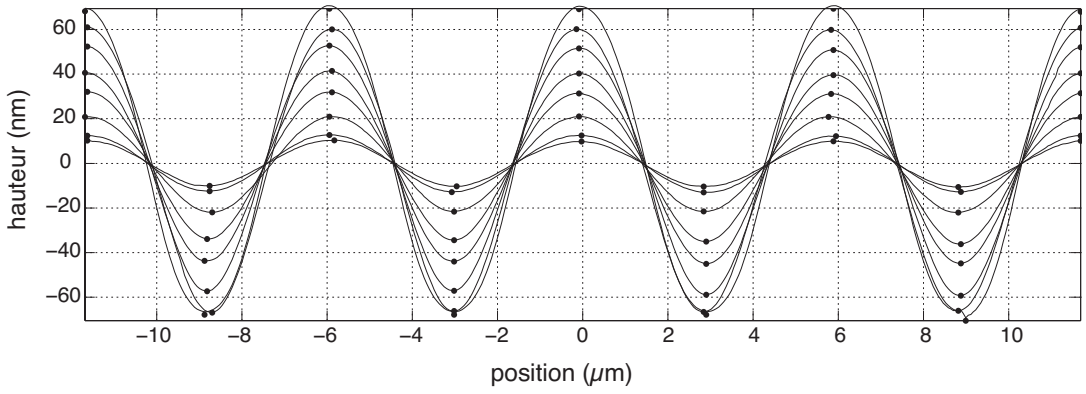


FIGURE 5.13 – Superposition des surfaces libres mesurées et traitées au bout de 1, 3, 5, 12, 17, 25, 40 et 50 minutes pour des créneaux d'amplitude initiale 130 nm et de période 6 μm sur un film de 226 nm d'épaisseur. Les maxima sont représentés par les points noirs.

à l'erreur attendue vu les incertitudes de mesure et les efforts faits pour avoir une mesure fine de l'évolution de la surface libre.

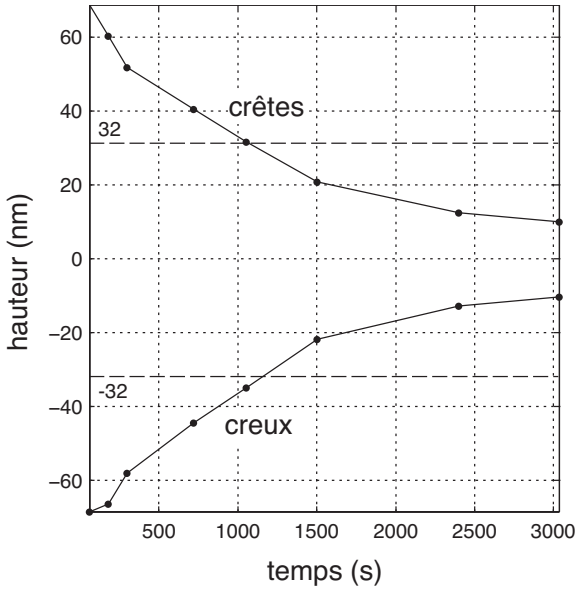


FIGURE 5.14 – Évolutions de la hauteur maximale et de la hauteur minimale de la surface libre en fonction du temps pour des créneaux d'amplitude initiale de 130 nm et de période 6 μm sur un film de 226 nm d'épaisseur. L'amplitude $a = 32$ nm est représentée en trait interrompu.

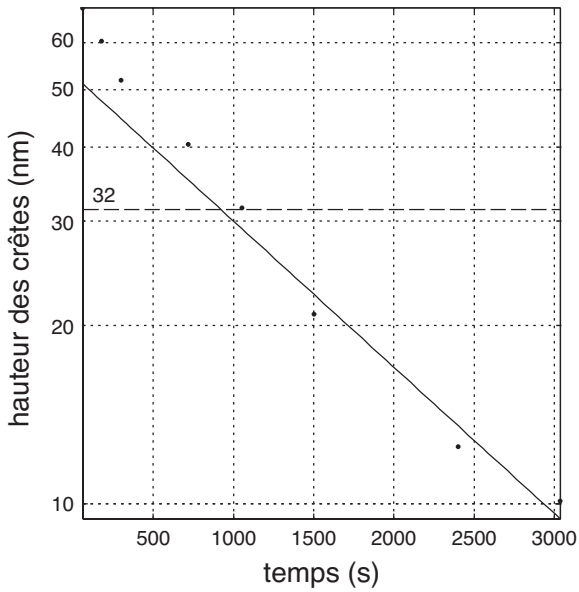


FIGURE 5.15 – Évolutions de la hauteur maximale de la surface libre en fonction du temps et interpolation avec un modèle exponentiel pour des créneaux d'amplitude initiale de 130 nm et de période 6 μm sur un film de 226 nm d'épaisseur. Le temps caractéristique de décroissance est de 29 minutes.

5.4.7 Incertitudes sur w et h

Le temps τ permet d'avoir une première estimation de la viscosité. Une comparaison est faite avec les valeurs macroscopiques. On suppose ici que la longueur de glissement est nulle. Cette hypothèse minore nécessairement la valeur de la viscosité. En effet, s'il y a du glissement l'écoulement est plus rapide, donc la viscosité paraît moins importante. En utilisant cette hypothèse et la formule 5.9, on peut en déduire une viscosité si l'on connait la période des motifs et l'épaisseur moyenne du film. La période moyenne des surfaces libres est calculée à partir des courbes présentées sur la figure 5.13 et l'on trouve une période de 5,855 μm avec un écart-type de 6 nm. Cette incertitude est très faible comme cela a été évoqué dans la partie 5.4.1. L'épaisseur moyenne du film n'a pas été mesurée localement. Une mesure par ellipsométrie après avoir couché le polymère donne une épaisseur moyenne de film de 226 nm à $\pm$1 nm, soit une incertitude inférieure à 1 %. Ces mesures ont été faites sur 9 points répartis sur deux diamètres orthogonaux de la plaque. Étant donné la faible dispersion on suppose que cette valeur moyenne est aussi valable dans notre réseau avec la même incertitude. La tension de surface est prise égale à la valeur trouvée lors de l'expérience de la goutte pendante, c'est-à-dire $\gamma = 40$ mN/m. Le calcul donne alors une viscosité d'environ $3{,}5 \times 10^5$ Pa.s pour le PS35 à 105°C. La valeur obtenue sur le rhéomètre à plateaux parallèles était de $3{,}2 \times 10^4$ Pa.s à cette température, soit une décade de moins. Cette décade d'écart avait également été remarquée par Teisseire et al. [103] en 2011. Ces auteurs expliquent que cette différence est due à un effet de confinement du matériau qui se traduit par une augmentation de la viscosité.

Cette décade de différence a attiré notre attention. Tout comme les films étudiés par Teisseire et al. [103], l'épaisseur de 226 nm du film est bien supérieure que la limite de 40 nm définie par Keddie et al. [25] au-dessous de laquelle un effet de confinement peut être observé. Il semblerait en fait que la température de l'échantillon ne soit pas celle du substrat et qu'il existe un temps de thermalisation.

5.4.8 Influence de la température

Nous avons mené une série de mesures pour vérifier la stabilité de l'expérience et évaluer la sensibilité de l'effacement à la température. Ces mesures sont faites sur quatre réseaux de période 2 μm, pour une amplitude initiale des motifs de 130 nm, une épaisseur moyenne de film de 126 nm et une température d'effacement de 100°C. Ces dimensions ne permettent pas de satisfaire rigoureusement toutes les règles établies dans la première partie de ce chapitre. Le rapport $h/w = 0{,}06$ est légèrement supérieur à la valeur limite de 0,05 et l'amplitude maximale a_{mat} vaut 2,5 nm, trop petite pour être mesurée. La règle est ici contournée en remarquant que l'amplitude a_{mat} est calculée dans un cas très défavorable qui correspond au cas $h/w = 0{,}388$ pour un contact parfaitement glissant à l'interface solide-fluide, établi à partir de la figure 5.3 de la partie 5.3.1 à la page 92. Sur cette figure on remarque que la vitesse de cisaillement maximale peut être beaucoup plus faible dans le cas où $h/w = 0{,}06$ si la longueur de glissement est petite devant la période. Dans ce cas particulier, le calcul de la vitesse de cisaillement maximale donne respectivement $a_{mat} = 31,\ 14$ et 13 nm pour $b = 0,\ 1$ et 10 nm. Ne connaissant ni la longueur de glissement, ni la viscosité du film mince, a_{mat} reste finalement une inconnue. On se contente alors de vérifier simplement que l'amplitude est inférieure à $a_{geom} = 37{,}8$ nm, limite que nous utilisons pour l'interpolation.

L'expérience consiste à utiliser le même protocole que précédemment pour les deux premiers

échantillons. Les deux autres échantillons sont placés sous un couvercle lors de la chauffe. Ce couvercle a pour objectif de limiter au maximum les échanges thermiques entre le polymère et l'air ambiant et de chauffer l'air au voisinage de l'échantillon. En comparant les échantillons issus du même protocole on peut évaluer la reproductibilité de l'expérience et en comparant les deux séries d'expériences on peut évaluer l'influence de la température de l'air sur la décroissance. Les résultats, présentés sur la figure 5.16, montrent qu'il existe un décalage des courbes au sein d'une même série. Ce décalage peut être dû à une différence de hauteur initiale de quelques nanomètres (ici entre 2 et 4 nanomètre), ou à un matériau incomplètement relaxé dans l'un des deux cas, ce qui entraîne une chute un peu plus rapide de l'amplitude dès les premiers instants. Sur cette figure l'on représente également les interpolations des mesures avec une loi exponentielle, et l'on trouve un bon ajustement avec des écarts entre les courbes théoriques et les données expérimentales compris entre 3,4 et 4,9 %. Le temps caractéristique déduit des interpolations, qui correspond à la décroissance aux temps longs, est moins sensible au décalage en amplitude. On note une différence entre les deux temps de 1 % dans le cas sans couvercle, contre 0,4 % dans le cas avec couvercle. Cela nous permet de conclure quant à une très bonne reproductibilité des mesures.

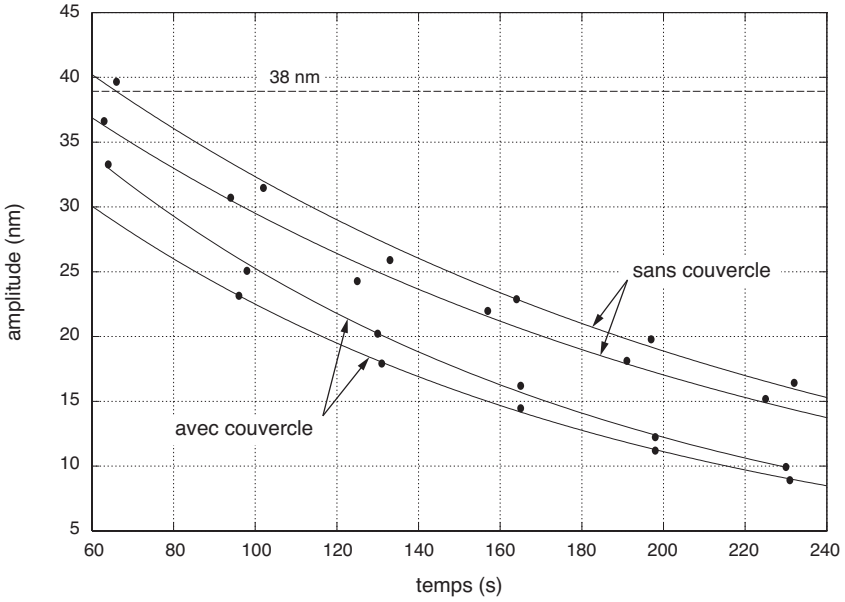


FIGURE 5.16 – Évolutions de la hauteur maximale de la surface libre en fonction du temps et ajustement avec une loi exponentielle pour des créneaux d'amplitude initiale de 130 nm et de période 2 μm sur un film de 126 nm d'épaisseur. Le temps caractéristique de décroissance moyen est de 197 s pour le film sans couvercle et de 129 s avec la couvercle.

Enfin, on compare les deux temps caractéristiques, qui sont de 197 s pour le cas sans couvercle et de 129 s avec le couvercle. Étant donné le protocole expérimental, on suppose que cette différence est due à un écart de température entre les deux essais, avec une température moins élevée dans le cas sans couvercle. Cela influence directement la viscosité du polymère. La procédure habituelle qui consiste à chauffer le film de polymère à travers le substrat ne serait pas suffisante pour maintenir le film à la température de la plaque chauffante. Comme le film ne fait que quelques centaines de nanomètres d'épaisseur il est difficile de savoir s'il

existe un gradient de température dans l'empilement ou s'il existe un saut de température à l'interface polymère-silicium. Dans tous les cas, la température moyenne du film est donnée par un équilibre entre la puissance thermique apportée par la plaque chauffante à travers le silicium, et la puissance absorbée par l'air ambiant au niveau de la surface libre. De façon évidente, si l'air immédiatement au-dessus du film atteint une température proche de la température de la plaque chauffante alors la température dans l'empilement peut être supposée homogène. Ce schéma montre qu'il existe peut être un temps de thermalisation du film, de l'ordre de la minute selon nos expériences.

De nouveau on peut faire une première estimation de la viscosité en supposant un contact collant à l'interface solide-fluide. Avec $h = 126$ nm et $w = 2$ μm, la définition (5.10) donne une viscosité d'environ $4{,}0 \times 10^5$ Pa.s dans le cas sans couvercle et $2{,}6 \times 10^5$ Pa.s dans l'autre cas. Ces valeurs sont à comparer avec les valeurs macroscopiques à 100°C où l'on a $\eta = 8{,}3 \times 10^4$ Pa.s. La viscosité calculée pour les essais avec un couvercle est donc 3 fois plus grande que la valeur mesurée sur le rhéomètre, et celle calculée pour les essais sans couvercle est 5 fois plus grande.

Ces facteurs 3 et 5 peuvent être expliqués par un décalage de température. En prenant comme référence la mesure faite sur le rhéomètre, la température effective de l'essai avec couvercle serait d'environ 95°C et celle de l'essai sans couvercle de 93°C en utilisant la loi WLF identifiée au chapitre 2. Ces décalages sont importants par rapport à l'incertitude de $\pm 1^\circ$ de la plaque chauffante. Trois explications sont possibles. Soit le rhéomètre n'était pas très bien calibré, mais aucun contrôle n'a pu être effectué. Soit la viscosité du film mince est simplement supérieure à celle du film épais comme le supposent Teisseire et al. [103]. Cette hypothèse est en contradiction avec un éventuel changement de la température de transition vitreuse. En effet, Keddie et al. [25], par exemple, montrent que la température de transition vitreuse du polystyrène diminue avec l'épaisseur du film, ce qui devrait abaisser sa viscosité à température fixée. De plus ces variations sont observées en dessous de 40 nm pour des polystyrènes de masses molaires 120 et 500 kg/mol, épaisseur limite indépendante de la masse molaire. En supposant que ce résultat s'applique également pour notre polystyrène de masse molaire 35 kg/mol, aucune variation ne devrait être observée. La dernière hypothèse est que le contact thermique entre les échantillons et la plaque chauffante ne soit pas bien effectué. Plus de mesures sont nécessaires pour comprendre cette différence de viscosités apparentes et valider l'une des hypothèses.

5.5 Conclusion

Les résultats développés dans ce chapitre ont permis d'établir les règles à respecter pour que la solution analytique du problème d'effacement de motifs à la surface d'un fluide newtonien, uniquement soumis à sa tension de surface, soit valide. Cette solution analytique permet de lier le temps d'effacement aux dimensions des motifs, à la viscosité, et à la longueur de glissement. De plus elle suggère un moyen de mesure de la viscosité, et dans le cas des films très minces la mesure de la longueur de glissement. Le domaine de validité du comportement newtonien a pu être établi à partir de la solution analytique en évaluant la vitesse de cisaillement généralisée dans le matériau. L'utilisation du code de calcul NanoNem a ensuite permis de valider la solution analytique sous l'hypothèse des petites amplitudes et l'extension des résultats aux profils en créneau avec l'utilisation des séries de Fourier.

La mesure de la longueur de glissement n'a pas pu être effectuée à cause des bruits de mesure. Néanmoins la mesure des temps caractéristiques d'effacement a été faite pour deux

géométries. Nous avons présenté le protocole permettant de suivre l'évolution des crêtes et des creux et étudié les incertitudes sur chacun des paramètres utiles au calcul de la viscosité. De plus nous avons montré que le protocole mis en place était stable et permettait d'estimer dans une approche simplifiée la viscosité du polymère. Une comparaison des viscosités mesurées par cette méthode et par le rhéomètre à plateaux parallèles a montré qu'il existait une différence non négligeable entre les mesures, mais la cause n'a pas pu être identifiée : cela pourrait provenir soit d'un mauvais contact thermique entre les échantillons et la plaque chauffante, soit d'une erreur de mesure sur le rhéomètre.

Enfin les limites de cette méthode sont dans un premier temps données par ses propres règles, où la mesure de la longueur de glissement nécessite d'étudier l'effacement de motifs d'une période très petite, donc une épaisseur de film d'autant plus petite. Les calculs mènent parfois à des épaisseurs de 5 nm, ce qui n'est pas envisageable, ou à des amplitudes bien trop petites pour être mesurées. Dans un deuxième temps il faut que le film puisse être déposé sur le substrat et qu'il puisse être structuré. Ainsi, avec un substrat traité chimiquement avec un anti-adhésif comme c'est le cas pour les moules, la méthode n'est pas applicable.

Chapitre 6

Validation expérimentale de NanoNem

La caractérisation des matériaux et la modélisation des écoulements, respectivement présentées dans les chapitres 2 et 3, supposaient que le comportement des films épais et que le modèle de la mécanique des milieux continus s'appliquaient aux films minces. De plus le comportement retenu était un modèle simplifié négligeant l'élasticité des polymères et utilisant une loi de viscosité non linéaire. L'utilisation d'une telle loi a été justifiée par l'étude numérique du domaine de validité des modèles newtoniens de Teyssèdre et al. [39]. La validation de l'ensemble de ces hypothèses est obtenue ici en comparant les résultats des simulations numériques faites avec NanoNem et les mesures expérimentales. La longueur de glissement, introduite au chapitre 3, reste un paramètre inconnu qui sera utilisé pour ajuster les simulations. Ce chapitre présente deux exemples de validation. Le premier traite l'impression de structures longiformes pour la comparaison en déformation plane et l'étude d'une impression avec un rapport de forme $h_0/L = 0{,}09$. Ce rapport de forme nous permettra de valider l'utilisation du comportement visqueux non-linéaire mais également d'en révéler les limites. Le second exemple étudie un cas axisymétrique avec des épaisseurs plus importantes nous permettant d'étudier des rapports h/L compris entre 0,7 et 4. L'objectif ici est de comparer la profondeur imprimée, les temps d'impression, ou encore la forme de la surface libre, et de proposer des explications aux éventuelles différences constatées. Pour que ces comparaisons soient pertinentes, on doit considérer des impressions à remplissage partiel. Cela nécessite de considérer des films très minces, ou d'imprimer à des températures proches de la température de transition vitreuse pour que les temps d'impression soient au moins de l'ordre de quelques minutes. Ces conditions définissent donc un cadre très restreint où les limites des modèles et les hypothèses faites dans cette thèse seront étudiées. Nous verrons que dans certains cas un simple recalage de la température suffit à obtenir une bonne correspondance, et que dans d'autres cas c'est le comportement qui est remis en question.

6.1 Impression de structures périodiques longiformes

Le premier exemple traite le cas d'impressions faites sur des films très minces de PS35, à des températures très proches de la température de transition vitreuse. Il permet d'exploiter des épaisseurs de films où aucune variation de la température de transition vitreuse n'est attendue. Ici l'épaisseur critique est celle déterminée par Keddie et al. [25] qui vaut 40 nm pour le poly-

styrène. Lors des impressions les épaisseurs de polymère sous les motifs seront donc supérieures à cette valeur. Dans cet exercice on étudie d'abord un cas de très faibles déformations de la surface libre avec une impression peu profonde, puis un autre cas de déformations plus importantes. Une estimation de la longueur de glissement du polymère sur le moule (en polymère ici) est proposée. Le comportement visqueux non linéaire est comparé au comportement newtonien. La comparaison des profils imprimés permet de mettre également en évidence les limites du comportement purement visqueux.

6.1.1 Protocole expérimental

Les impressions sont réalisées avec un moule souple sur la presse pneumatique *Obducat Eitre 8* du LETI. Le moule souple permet de limiter la propagation des défauts d'impression comme cela a été montré par Nielsen et al. [11] et la presse pneumatique d'avoir une pression homogène en face arrière du moule. Cette combinaison nous assure d'avoir des conditions expérimentales qui puissent être fidèlement retranscrites dans les simulations, comme les hypothèse de périodicité et de symétrie au moins localement. Nous étudions les profils de la surface libre obtenus avec l'impression d'un motif à différentes températures. Ce motif a une largeur de 1 μm, une période de 2 μm et une profondeur de 130 nm. Le film considéré a une épaisseur de 89 nm et la durée de l'impression est d'une minute. Le rapport de forme initial h_0/L est donc de 0,09.

Les températures d'impression sont limitées par l'utilisation du moule souple qui n'est pas stable au dessus de 85°C. Les impressions sont donc faites en dessous de $85 = T_g + 25$°C pour le polystyrène considéré. À ces températures, le comportement visqueux du matériau est obtenu par extrapolation des mesures de rhéométrie avec la loi WLF. La pression imposée pendant toute la durée de l'expérience est de 10,7 bar, contrôlée à $\pm$0,1 bar. Cette pression nous permet d'avoir un régime de rhéofluidification important et mettre en évidence les limites d'application du modèle newtonien. Les résultats, qui sont présentés ci-dessous, ont été obtenus pour des températures de procédé de 72°C et 80°C.

6.1.2 Caractérisation des impressions

Les impressions sont caractérisées à l'aide d'un microscope à force atomique, et les profils obtenus sont présentés sur la figure 6.1. La hauteur moyenne est nulle pour faciliter la comparaison avec l'état initial. À 72°C la profondeur imprimée est en moyenne de 4,1 nm. L'impression est très peu profonde et le polymère n'a pas encore atteint le fond de la cavité. La hauteur maximale du profil est atteinte où était situé le coin du motif et vaut 36 nm. La surface libre pour $x > 0{,}6$ nm n'est pas perturbée. À 80°C la profondeur imprimée est 10 fois plus importante et vaut 42 nm et le remplissage de la cavité est de 60 %. Cette profondeur d'impression permet de conserver une épaisseur de film de 47 nm, supérieure à la valeur critique de 40 nm. De plus pour cette impression le polymère a atteint le fond de la cavité et l'a mouillé sur une largeur d'environ 240 nm. La hauteur de la surface libre proche du centre de la cavité ($x = 1$ μm) a diminué d'environ 37 nm, passant initialement de la hauteur du point A à celle du point B. Cette diminution s'explique par la tension de surface qui tend à former un arc de cercle concave. La représentation non orthonormée de la figure 6.1 ne facilite pas la visualisation de cet arc de cercle. Cependant on remarque que la hauteur entre les points C et D ($\approx$ 122 nm) et équivalente à la distance horizontale entre les points B et C ($\approx$ 118 nm). Sans la tension de

surface le point B aurait été à la même hauteur que le point A.

La première grandeur que nous souhaitons comparer aux simulation est la profondeur imprimée. L'effort étant imposé, le comportement du matériau déterminera la vitesse d'impression. Si le comportement visqueux non linéaire est une bonne approximation du comportement du matériau, alors les profondeurs expérimentales et simulées devraient être équivalentes.

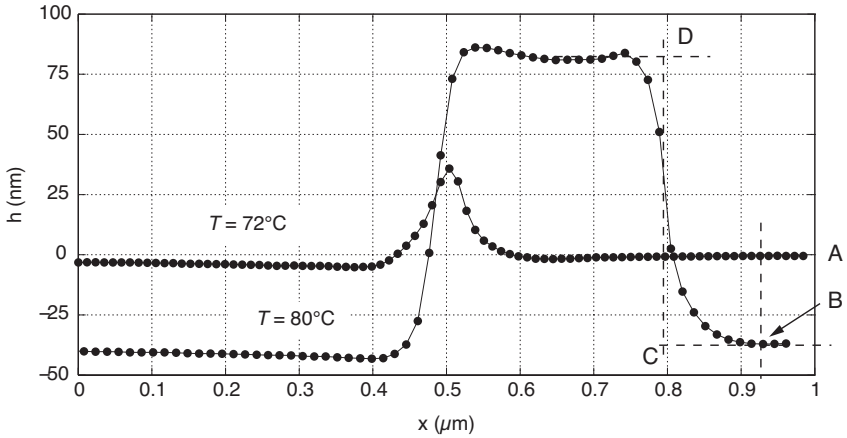


FIGURE 6.1 – Profils de la surface libre pour deux impressions à 72°C et 80°C de motifs de 1 μm de large et espacés de 2 μm. Seule une demi période est représentée.

6.1.3 Simulations à 72°C

Les simulations sont effectuées en utilisant les conditions aux limites présentées précédemment. On suppose la géométrie du motif parfaite. La longueur de glissement entre le polymère et le substrat en silicium non traité est supposée nulle. La longueur de glissement entre le polymère et le moule est le paramètre inconnu qui permet d'ajuster le résultat des simulations. L'angle de mouillage statique du polymère sur le moule souple n'a pas pu être mesuré faute de temps. Comme ce moule comporte également un anti-adhésif, la même valeur de 87° entre le polymère et le silicium traité a été utilisée.

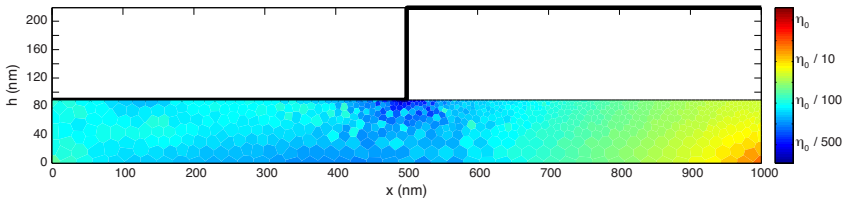


FIGURE 6.2 – Évolution de la viscosité dans le matériau au début de l'impression. La viscosité diminue d'une à deux décades avec le comportement non linéraire.

Les résultats montrent dans un premier temps que le comportement visqueux non linéaire a une influence non négligeable sur l'écoulement. L'évolution de la viscosité au tout début de l'impression est présentée sur la figure 6.2, où l'on voit que globalement la viscosité est au moins dix fois plus faible que la viscosité du plateau newtonien η_0, voire cent fois plus petite

dans la région proche du coin du motif. Ainsi, dans le cas présent, un comportement newtonien surestimerait beaucoup trop la viscosité du matériau, et, pour un temps d'impression fixé, la profondeur imprimée serait sous-évaluée.

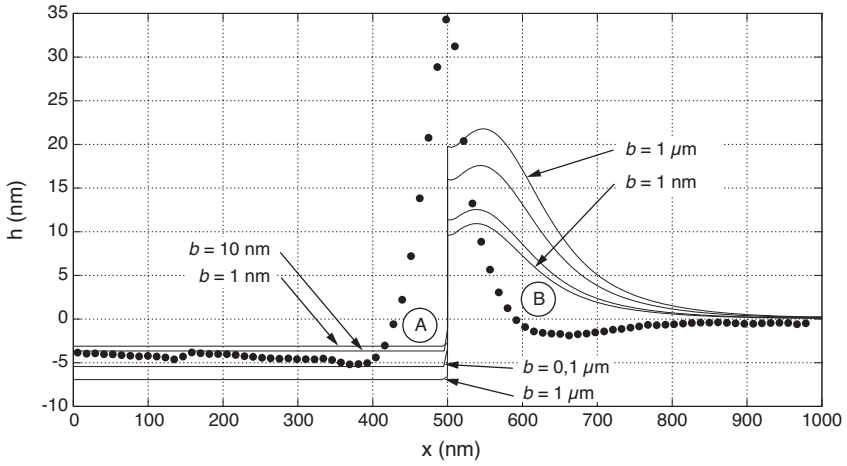


FIGURE 6.3 – Comparaison du profil expérimental (symboles) et des simulations numériques (trait continu) pour l'impression d'un motif de 1 μm de large pour une période de 2 μm dans un film de 89 nm d'épaisseur. La température d'impression est de 72°C et la durée de l'impression est de 60 s. Plusieurs longueurs de glissement b sont étudiées.

Les profils de la surface libre calculés numériquement sont présentés sur la figure 6.3 en trait continu, pour une demi période. La longueur de glissement b entre le polymère et le moule souple varie entre 1 nm et 1 μm. La plus petite profondeur d'impression vaut 3,1 nm et est obtenue pour $b = 1$ nm. Cette profondeur passe respectivement à 3,7, 5,4 et 7 nm pour des longueurs de glissement de 10, 100 et 1000 nm. Ces profondeurs donnent un bon encadrement de la valeur expérimentale et le meilleur ajustement est obtenu pour $b = 31$ nm. À titre de comparaison, en utilisant un comportement newtonien la profondeur imprimée est de 0,1 nm. Le comportement non linéaire implique une différence non négligeable sur la vitesse d'impression et on retrouve globalement le facteur 100 identifié sur le changement de viscosité présenté sur la figure 6.2.

Cependant, on remarque que les formes des surfaces libres diffèrent fortement, notamment près de la zone où était situé le coin du motif. Comme le temps de relaxation terminal du PS35 est estimé à 26 jours à 72°C et que l'expérience ne dure qu'une minute, le polymère n'a pas le temps de se relaxer pendant l'impression. Néanmoins, dès que la pression est retirée, une légère déformation élastique de la surface allant dans le sens contraire de l'écoulement a lieu. Dans les régions A de la figure 6.3 le polymère était fortement comprimé dans le sens de la hauteur, ce qui, après retrait du motif entraînerait une reprise d'épaisseur. Ainsi on peut supposer que la hauteur de la surface libre était plus petite (donc plus près du résultat numérique) juste avant que la pression ne soit retirée. Dans la zone B le polymère était étiré, ce qui résulterait en un affaissement de la surface libre. Ces zones où la relaxation semble se manifester correspondent aux zones où les vitesses de cisaillement étaient les plus importantes comme le montre la figure 6.4.

Ces interprétations nécessiteraient bien sûr d'être validées au delà de ce travail par des simulations prenant en compte un comportement viscoélastique. Le comportement purement

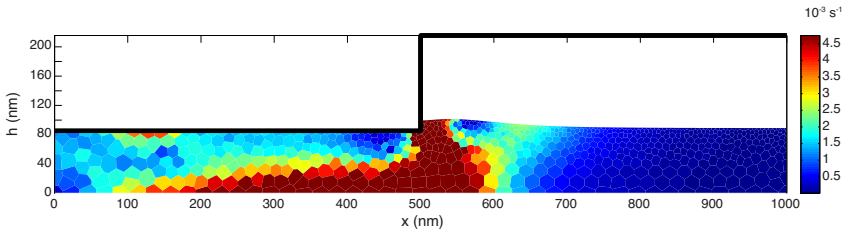


FIGURE 6.4 – Évolution de la vitesse de cisaillement généralisée dans le matériau après une minute d'impression. Les zones les plus vite cisaillées sont situées sous le coin du motif.

visqueux ne permet pas dans ce travail de rendre compte de la relaxation éventuelle du matériau. De plus nous avons supposé dans les simulations que la géométrie du moule était parfaite. Cette hypothèse est valable dans le cas des moules en silicium, mais elle n'a pas été vérifiée pour le moule souple en polymère. Ainsi la caractérisation des motifs avant et après impression sur le moule souple doit être effectuée pour étayer les interprétations.

6.1.4 Simulations à 80°C

À 80°C les simulations montrent encore une fois une bonne correspondance avec les résultats expérimentaux. Les surfaces libres calculées numériquement sont présentées sur la figure 6.5. À titre indicatif la solution obtenue avec une longueur de glissement entre le polymère et le moule souple de 30 nm mais avec un comportement newtonien donne une profondeur d'impression de 2,8 nm. Cette solution n'est pas représentée mais montre que le comportement newtonien n'est pas représentatif du comportement du matériau. Pour une longueur de glissement variant de 1 à 100 nm et un comportement non linéaire la profondeur imprimée varie entre 44 et 60 nm. Ces profondeurs surestiment la valeur de 42 nm trouvée expérimentalement. Ce premier constat suggèrerait une longueur de glissement inférieure à 1 nm pour ajuster les simulations. Cependant le remplissage partiel de la cavité montre qu'une telle longueur de glissement ne serait pas représentative de la forme finale obtenue. Avec une longueur de 1 nm les forces de frottement sont trop importantes pour que le polymère ait le temps d'atteindre le plafond. La position de la partie verticale de la surface libre ($x \approx 800$ nm) suggère plutôt une longueur de glissement comprise entre 30 et 50 nm.

La différence de profondeur d'impression observée est justifiée par la reprise d'épaisseur due à la viscoélasticité du matériau. En prenant b =30 nm on trouve une profondeur d'impression de 49 nm, soit un écart de 10 % par rapport à la valeur expérimentale.

On note également une différence importante entre les différentes altitudes de la surface libre. L'altitude la plus basse est obtenue pour une longueur de glissement de 50 nm, mais n'est que de $-7{,}5$ nm contre -35 nm sur le profil expérimental. Cette altitude dépend également de l'angle de mouillage statique et de la valeur de la tension de surface. Avec la relaxation du matériau, cette différence reste difficile à expliquer. La reprise d'épaisseur au niveau de la zone de contact entre le motif et le polymère nécessiterait ailleurs un affaissement de la géométrie pour respecter la conservation du volume. Avec le modèle purement visqueux cet écoulement de matière ne peut pas être étudié.

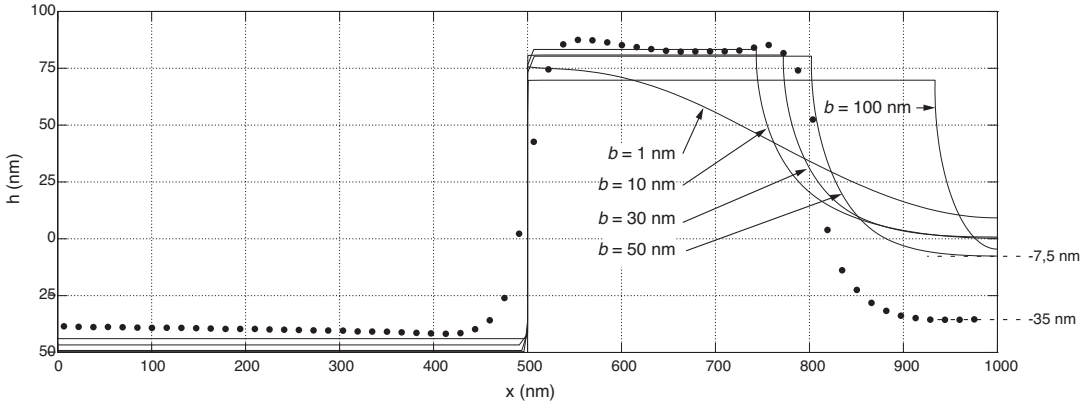


FIGURE 6.5 – Comparaison du profil expérimental (symboles) et des simulations numériques (trait continu) pour l'impression d'un motif de 1 μm de large pour une période de 2 μm dans un film de 89 nm d'épaisseur. La température d'impression est de 80°C et la durée de l'impression est de 60 s. Plusieurs longueurs de glissement b sont étudiées.

6.1.5 Conclusion

Cette première comparaison expérimentale nous permet de montrer que la prise en compte d'un comportement visqueux non linéaire donne une bien meilleure estimation des profondeurs imprimées que le comportement newtonien. Contrairement aux différences obtenues sur la viscosité pour l'expérience de nivellement présentée au chapitre 5 et expliquées par un problème de température, cette étude montre que le comportement mesuré macroscopiquement est assez similaire au comportement dans le film mince. Sans ajustement de la température les écarts de profondeurs d'impression sont inférieures à 10 %. Ces profondeurs sont moins sensibles à la longueur de glissement que la forme de la surface libre pour le remplissage de 60 % de la cavité.

Les comparaisons des résultats expérimentaux et des simulations nous permettent de dire qu'avec le comportement macroscopique et une longueur de glissement proche des 30 nm, entre le PS35 et un moule en polymère, une bonne correspondance des profondeurs d'impression est obtenue. Comme les temps d'impression sont les mêmes dans les deux approches, cela permet de dire que les vitesses d'impression sont bien évaluées avec le comportement visqueux non linéaire. Ces vitesses sont de plus évaluées avec des épaisseurs ($> 40\ nm$) où la température de transition vitreuse est supposée inchangée. Ces épaisseurs sont néanmoins dans la plage des épaisseurs critiques comprises entre 16 nm d'après Bodiguel et Fretigny [22] et 81 nm d'après Leveder [23], plage dans laquelle ces auteurs suggèrent l'apparition d'effets de confinement. Si un tel effet a lieu, alors il reste relativement négligeable au vu de la correspondance obtenue dans cet exemple.

Cette conclusion nécessite cependant plus de caractérisations, avec d'autres épaisseurs de film voire d'autres géométries pour généraliser le résultat. En effet si nos simulations et résultats expérimentaux coïncident sur quelques points de mesures, Hirai et al. [109] montrent en 2008 que la correspondance n'est pas obtenue pour des films de 300 nm avec un code de simulation utilisant un comportement viscoélastique. Peu de détails sur la caractérisation des matériaux, sur l'équipement d'impression et sur le code de calcul utilisé sont donnés dans leurs travaux, ce qui rend la comparaison difficile.

Pour la description précise du profil de la surface libre le comportement visqueux n'est

pas suffisant. Des différences importantes sont observées et sont expliquées par la présence de relaxation viscoélastique dans le polymère.

Dans cet exemple la validation a été facile car les paramètres d'impression sont très bien contrôlés sur cette presse, que ce soit pour la pression, ou pour la température des plaques et du film de polymère. Le problème soulevé au chapitre 5 sur le contrôle de la température du film ne semblait pas se manifester. Cela s'explique peut-être par le fait que la plaque est chauffée par une rampe en température et que l'impression commence lorsque la température du substrat (et non celle de la plaque chauffante) est stabilisée.

6.2 Impressions partielles et fabrication de formes axisymétriques

Notre deuxième exemple de validation est une application pratique sur des motifs axisymétriques. Cette étude a fait l'objet d'un stage de master réalisé par J.-S. Montana [110] dont j'ai été l'encadrant. Elle a permis de déterminer des conditions d'impression pour obtenir des géométries de type "lentilles sphériques" sur le film de polymère à partir de motifs simplement axisymétriques gravés dans le moule. Les motifs sur le moule ne sont pas des lentilles. Les films imprimés dans cette partie sont de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Cette partie présente dans un premier temps les motivations de l'étude et le motif utilisé. Dans une deuxième partie sont présentés les résultats théoriques obtenus à l'aide de NanoNem permettant de définir les conditions d'impression. Dans une troisième partie nous présentons les résultats expérimentaux obtenus par nanoimpression thermique.

6.2.1 Motivations de l'étude et géométrie des motifs

Les réseaux de micro-lentilles sont des éléments incontournables pour l'imagerie à haute résolution pour des applications de micro-optique et d'optique intégrée comme par exemple la photocopie, le stockage des données ou encore les réseaux d'échanges de données par voie optique en parallèle et à haute vitesse. Elles peuvent également être utilisées pour l'intégration de fonctions pour l'éclairage ou les dispositifs d'affichage. La réalisation de tels composants reste de nos jours un réel challenge et peut s'appuyer soit sur des techniques de microfluidique, soit par polymérisation par projection numérique, soit par découpe laser ou encore par polymérisation par interférence. La plupart des solutions existantes [111] sont des procédés en série qui présentent une faible cadence. En utilisant les techniques de nanoimpression avec des motifs répartis sur une plaque entière il a été montré que cette cadence de fabrication pouvait être significativement améliorée [112]. Cependant la fabrication du moule reste un problème de taille en fonction de la précision du profil souhaité et de l'état de surface attendu. D'une manière générale les micro-lentilles hémisphériques sont les plus utilisées car elles présentent un bon compromis entre leurs propriétés optiques et les facilités de production données par les techniques de microélectronique.

Dans cette étude on se propose d'utiliser des impressions à remplissage partiel avec le procédé de nanoimpression thermique pour générer des surfaces courbes proches des formes de lentille. Les objets finalement fabriqués n'étant pas des lentilles, nous appellerons ces surfaces des surfaces axisymétriques dans la suite. Le motif utilisé est présenté sur la figure 6.6. Ce motif est répété sur l'ensemble du moule et il a, en creux, une forme de plot axisymétrique de

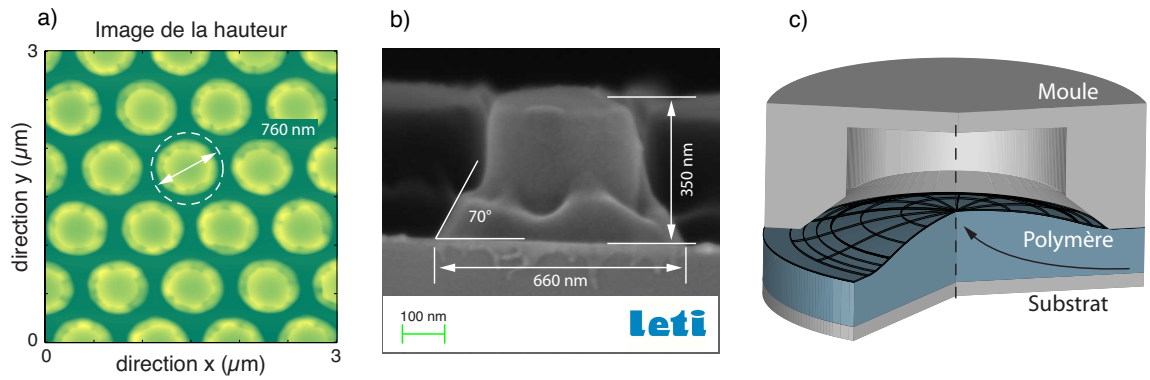


FIGURE 6.6 – Motif axisymétrique utilisé pour la fabrication de lentilles submicroniques. Le motif est répété périodiquement (a), a une forme de plot en creux de 350 nm de hauteur, avec une base de forme conique d'angle 70° et avec un diamètre de base de 660 nm (b). La zone élémentaire utilisée dans les simulations est délimitée par le cercle blanc en trait interrompu de 760 nm de diamètre. L'impression partielle du motif dans un film de polymère permet de créer des calottes sphériques (c).

350 nm de hauteur, avec une base de forme conique avec un angle de 70° comme présenté sur la figure 6.6b. Sur cette dernière figure on voit que le raccord entre la base et la partie haute n'est pas parfaitement axisymétrique, à cause de défauts de fabrication, mais que le reste du motif vérifie bien la symétrie de révolution. La zone élémentaire utilisée dans les simulations est délimitée par le cercle blanc en trait interrompu de 760 nm de diamètre présenté sur la figure 6.6a. Les dimensions les plus importantes sont le diamètre de base, qui vaut 660 nm, et la période des motifs, qui seront comparées aux épaisseurs des films imprimés. Avec une épaisseur de film suffisante la déformation du polymère aux premiers instants de l'impression peut générer une surface axisymétrique convexe, principe illustré sur la figure 6.6c. Ces dimensions montrent que les surfaces axisymétriques seront submicroniques. Ces surfaces pourront par exemple être utilisées pour augmenter la collection de photons sur des capteurs. Ces dimensions submicroniques permettent également de mettre en évidence les difficultés intrinsèques à l'utilisation de cette méthode sur des films de polymère avec des contraintes de fabrication sévères.

Rowland et al. [113] ont montré en 2005 qu'il était possible de contrôler la déformation de la surface libre d'un film pour générer une forme de dôme simplement à partir de l'espacement entre les motifs, de leur largeur et de l'épaisseur de polymère. Les auteurs étudient des écoulements où la tension de surface est négligeable dans le cas de motifs longiformes et axisymétriques. Notre étude s'intéresse uniquement au cas axisymétrique, avec pour différence majeure la prise en compte de la tension de surface. Nous verrons que dans ce cas l'obtention de formes bombées dépend des rapports de forme comme le prévoit [113], mais aussi du nombre capillaire C_a qui évalue la compétition entre les forces visqueuses et la tension de surface.

L'objectif de cette étude est donc de déterminer numériquement et expérimentalement les conditions de temps, pression, température et épaisseur initiale de polymère qui nous permettront d'obtenir la forme bombée illustrée sur la figure 6.6c, et enfin de valider les simulations. Dans cette étude les impressions seront faites avec le PS280 sur la presse à piston mécanique *EVG520*.

6.2.2 Modes de remplissage d'une cavité axisymétrique

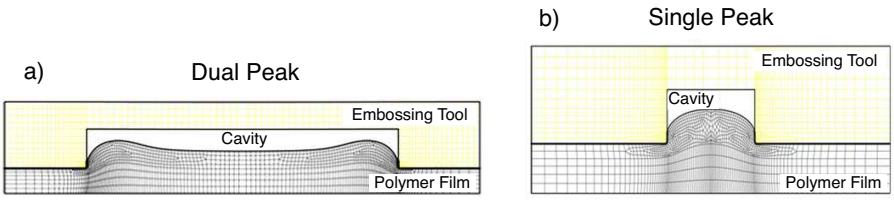


FIGURE 6.7 – Extraits des résultats de Rowland et al. [113]. Modes de remplissage mécanique d'une cavité en nanoimpression, pour des épaisseurs faibles (*dual peak*) et grandes (*single peak*) devant la largeur des cavités. Les simulations sont faites en déformation plane et en axisymétrique.

Les études publiées par Rowland et al. [113] ont montré qu'il était possible de changer le mode de remplissage d'un motif simplement en modifiant l'épaisseur initiale du polymère. Ces auteurs montrent également que le mode de remplissage est très peu dépendant du comportement, qu'il soit newtonien ou rhéofluidifiant. Ces travaux supposent que la tension de surface est négligeable et n'étudient que l'écoulement dû à la pression mécanique exercée par le motif en contact avec le polymère. Ces auteurs montrent que pour des épaisseurs faibles devant la largeur de la cavité, la montée de matière se fait près des flancs du motif, formant un plateau dans la région centrale encadré par deux bosses comme présenté sur la figure 6.7a. Dans le cas d'une symétrie de révolution le plateau central est un disque, et les deux bosses font partie d'un même anneau. Pour des films ayant une épaisseur supérieure à la largeur de la cavité, cette montée de matière se fait par le centre formant ainsi un profil proche d'un arc de cercle, présentée sur la figure 6.7b. Les auteurs mettent donc en évidence une transition entre deux modes de remplissage appelés mode à deux pics (films minces) et mode à un pic (film épais), transition qui existe aussi bien dans le cas de la déformation plane que dans le cas axisymétrique. Dans notre cas la géométrie du motif est fixée, et cette transition ne dépend plus que de l'épaisseur initiale du film, que nous nous proposons dans un premier temps de déterminer avec une étude inspirée de celle de [113]. Dans un second temps on introduit la tension de surface et le mouillage, et l'on étudie son influence sur la forme de la surface libre. Cette étude comprend alors l'influence de la longueur de glissement b, inconnue pour le couple de matériau polymère et silicium traité avec un anti-adhésif, et celle de la pression exercée par le motif.

6.2.2.1 Épaisseur de transition du remplissage mécanique

On réalise une série de simulations sans forces capillaires pour des épaisseurs de film comprises entre 50 et 700 nm, pour un enfoncement du moule de 20 nm, et une pression moyenne sur les motifs de 0,6 bar. Ces simulations utilisent la loi de Carreau, à 110°C pour le PS280, soit respectivement 10°C au dessus de la température de transition vitreuse. La condition aux limites sur le bord extérieur est une condition de symétrie. Cette condition est une approximation du cas réel, présenté sur la figure 6.6, où la symétrie n'est pas rigoureusement circulaire. Enfin on utilise une condition de glissement parfait ($b = \infty$) entre le moule dur en silicium traité avec un anti-adhésif et le PS280 (40 μm), choix guidé par les résultats expérimentaux présentés dans la partie 6.2.3.4.

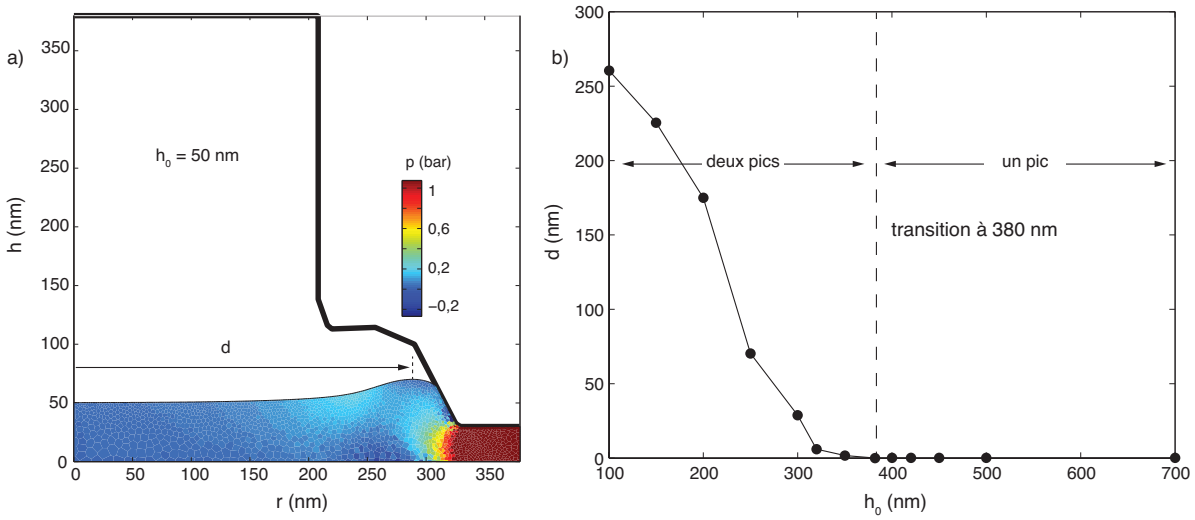


FIGURE 6.8 – Évolution de la distance de l'axe de symétrie au sommet du pic en fonction de l'épaisseur initiale et identification des deux modes de remplissage sans tension de surface, ni mouillage et ni frottement entre le polymère et le moule.

Pour identifier la transition, on mesure la distance d entre l'axe de symétrie et le point le plus haut de la surface libre, comme présenté sur la figure 6.8a, avec $d = 0$ pour la formation d'un seul pic. Les résultats sont présentés sur la figure 6.8b, où l'on peut voir une transition pour une épaisseur proche de 380 nm. Rowland et al. [113] identifient cette transition pour un rapport $R/h_0 = 1{,}4$, avec R rayon de la base du motif et h_0 l'épaisseur initiale du film, soit ici une épaisseur de 236 nm. Dans notre cas le rapport vaut 0,86, la différence pouvant être expliquée par la prise en compte du glissement. Les résultats pour un contact collant entre le polymère et les solides, non développés ici, montrent que l'épaisseur de transition est abaissée et que le rapport de 1,4 mentionné par [113] est vérifié.

Dans le cas présenté, la pression et la viscosité ont peu d'importance. Malgré le comportement non linéaire ces paramètres influencent essentiellement le temps d'impression, mais pas la forme finale. La transition identifiée à 380 nm ne dépend donc que de la géométrie lorsque la tension de surface est négligée. Ces paramètres prennent néanmoins toute leur importance si les effets capillaires sont pris en compte.

6.2.2.2 Influence de la capillarité et de la longueur de glissement

Le mouillage entre le moule et le polymère fait également partie des paramètres influant sur le profil de la surface libre, notamment la vitesse de mouillage, ou vitesse du point triple. Cette vitesse résulte de l'équilibre entre la force capillaire appliquée au point triple et le glissement du fluide sur le moule, glissement piloté par la longueur de glissement b. La forme de la surface libre dépendra alors de la différence entre cette vitesse, près du bord, et la vitesse d'impression, qui tend à faire monter le polymère près de l'axe de révolution. Comme la longueur de glissement n'est pas connue on étudie son influence sur le profil imprimé, ce qui nous permettra d'interpréter les résultats expérimentaux. L'angle de mouillage statique est connu et vaut 87°.

Les simulations sont effectuées pour des pressions de 3,2 et 12 bar, et pour des longueurs

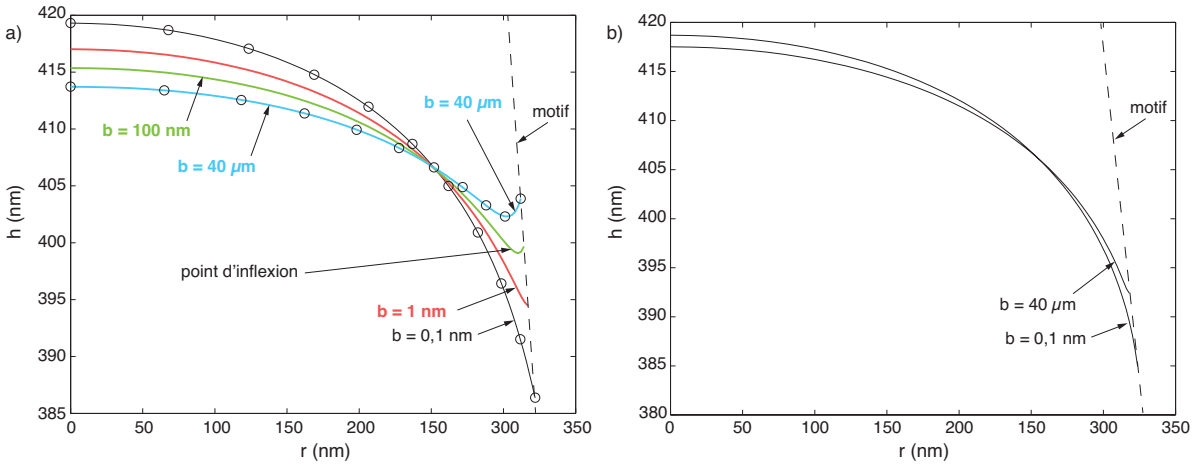


FIGURE 6.9 – Évolution du profil de la surface libre pour des longueurs de glissement variant entre 0,1 nm et 40 μm, avec une pression de 3,2 bar (a) ou 12 bar (b). Les simulations sont faites avec effets capillaires pour une température de 110°C (trait continu) et de 125°C (symboles sur la figure (a)). L'enfoncement du moule dans le film est de 20 nm pour toutes les simulations.

de glissement comprises entre 0,1 nm et 40 μm. Les résultats sont présentés sur la figure 6.9. Dans le cas d'une faible pression (a) la longueur de glissement a une influence non négligeable sur la forme finale de la surface libre et sur l'angle de contact. Lorsque b est supérieure à 10 nm, les vitesses de mouillage et d'impression s'équilibrent près du point triple, et l'on observe l'apparition d'un point d'inflexion sur la surface libre. Pour des valeur de b inférieures à 10 nm, le point d'inflexion disparaît, la vitesse du point triple devient négligeable par rapport à la vitesse d'impression, et les surfaces axisymétriques convexes souhaitées sont alors obtenues. En pratique il faut donc que la vitesse d'impression soit suffisamment élevée pour que la tension de surface et le mouillage n'effacent pas la surface axisymétrique. Ce constat est confirmé par les simulations à 12 bar présentées sur la figure 6.9b, où l'on voit que l'influence de b est négligeable. Sur cette figure seules les deux longueurs extrêmes $b = 0{,}1$ nm et $b = 40$ μm sont présentées.

On montre également que la température n'a pas d'influence significative sur la forme de la surface libre, et qu'elle ne modifie que le temps d'impression. Cette propriété est illustrée sur la figure 6.9a, où l'on présente les résultats des simulations effectuées pour une température de 125°C (symboles). Pour des raisons de lisibilité on ne présente que les résultats pour $b = 0{,}1$ nm et $b = 40$ μm, qui se superposent aux courbes correspondantes en trait continu. À 110°C, l'enfoncement de 20 nm du motif est respectivement obtenu en 13 s et 8 s pour $b = 0{,}1$ nm et $b = 40$ μm, contre 0,1 s et 0,06 s à 125°C. Ici le rapport des temps d'impression à b constant vaut environ 130, et correspond exactement à une augmentation de 15° de la température.

6.2.2.3 Influence de la pression

La pression exercée par le motif est le dernier paramètre à prendre en compte pour nos impressions. En effet, si l'impression se fait à basse pression, elle sera lente et laissera le temps à la tension de surface d'effacer la surface axisymétrique de la surface libre. À l'inverse, la surface axisymétrique convexe peut être conservée si l'impression est rapide. Nous étudions donc la transition entre ces deux régimes.

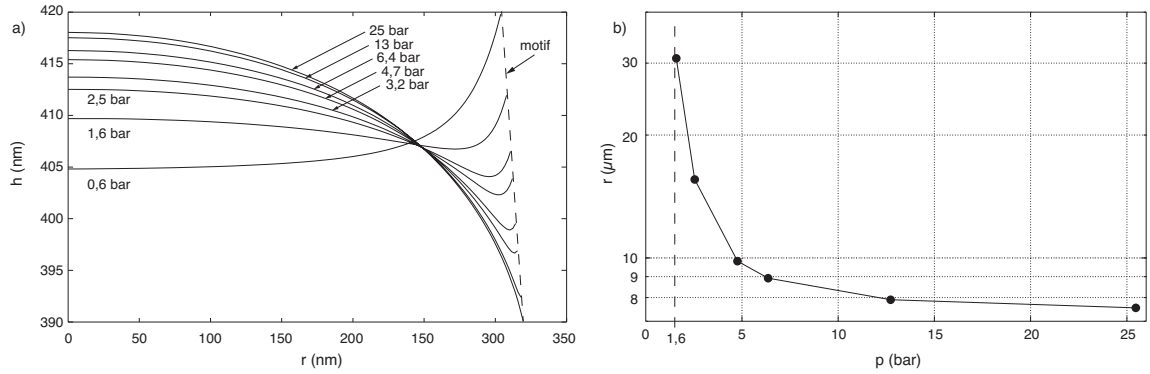


FIGURE 6.10 – Évolution du profil de la surface libre (a) et de la courbure au niveau de l'axe de révolution (b) en fonction de la pression appliquée, pour $T = 110^{\circ}$C, $b = 40$ μm, et une épaisseur initiale de 400 nm. Pour des pressions supérieures à 25 bar le profil et la courbure n'évoluent quasiment plus.

Les résultats sont présentés sur la figure 6.10, où l'on voit que pour une pression inférieure à 1,6 bar la tension de surface est prédominante avec un profil quasiment plat près de l'axe de révolution. Pour une pression comprise entre 2,5 bar et 6,4 bar, la surface axisymétrique commence à se former près du centre, mais avec des effets capillaires toujours visibles au voisinage du point triple. Ces deux régions sont séparées par un point d'inflexion sur la surface libre, qui disparaît si la pression dépasse 6,4 bar. Au delà de cette valeur, la courbure de la surface libre évolue très peu, comme le montre la figure 6.10b, et l'on observe une asymptote horizontale donnant une courbure minimale de 7 μm. Ainsi la pression minimale à exercer pour obtenir des surfaces axisymétriques convexes dans un film de 400 nm est évaluée à 6,4 bar. Ce résultat est bien entendu dépendant de la longueur de glissement, et sera comparé aux mesures expérimentales.

Enfin notons que dans tous les cas les simulations prévoient une diminution de la viscosité due au comportement non linéaire. Les non linéarités sont essentiellement localisées sous la zone de contact entre le motif et le polymère. Dans le cas d'une pression de 0,6 bar la viscosité diminue déjà d'un facteur 10 dans cette zone. Ainsi les pressions envisagées pour la fabrication des surfaces axisymétriques entraîneront nécessairement des non linéarités.

6.2.3 Protocole expérimental et caractérisations

Cette partie présente le protocole expérimental d'impression et la caractérisation des géométries obtenues à l'échelle des motifs et à l'échelle de la plaque.

6.2.3.1 Impression sur *EVG520*

Les impressions sont réalisées sur la presse à piston mécanique *EVG520*. L'empilement retenu pour réaliser les impressions est présenté sur la figure 6.11. L'élément de silicone inséré entre le substrat et le piston permet de minimiser le transfert des défauts de surface du piston, dans le polymère à travers le substrat, comme illustré sur la figure 6.11. Le support inférieur étant une pièce rectifiée, cet élément en silicone n'est pas nécessaire en face arrière du moule. Cette presse permet de bien contrôler le vide dans la chambre et la force globale appliquée sur

le moule. Le contrôle de la température a été quant à lui plus délicat (dysfonctionnement du dispositif de refroidissement du piston) et seul le support inférieur contribue au refroidissement de tout l'empilement. L'élément en silicone est alors un inconvénient, notamment pour les impressions inférieures à la dizaine de minutes, car il joue le rôle d'isolant thermique et ralentit le refroidissement du piston. Pour contourner ce problème, on peut imposer deux températures différentes, une pour le support qui sera proche de la température de fonctionnement, et une pour le piston légèrement inférieure à la température de transition vitreuse. On contrôle alors la température moyenne que l'on peut plus facilement faire varier autour de T_g.

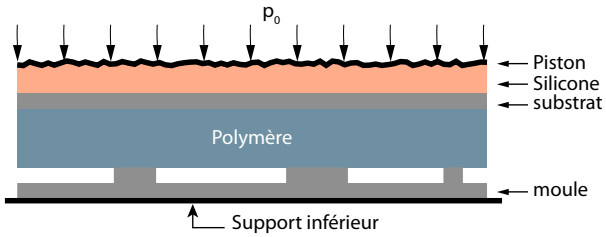


FIGURE 6.11 – Empilement utilisé lors des impressions des motifs axisymétriques avec la presse à piston mécanique *EVG520*. La couche de silicone permet de minimiser le transfert des défauts de surface du piston dans le polymère, mais joue également le rôle d'isolant.

Les étapes du protocole expérimental retenu, représentées sur la figure 6.12, sont les suivantes :

étape 1 : maintien d'un espacement entre le moule et le substrat grâce à un séparateur ;

étape 2 : retrait de l'air ($P_{\text{atm}} = 1$ bar) dans l'enceinte d'impression, avec une consigne de pression de $P_\infty = 10^{-2}$ mbar) et passage à l'étape suivante à $P = 10^{-1}$ mbar ;

étape 3 : retrait du séparateur et mise en contact du moule et du substrat sur lequel repose le polymère ;

étape 4 : montée en température, avec une consigne de 110°C pour le support et une consigne de 95°C pour le piston, et un passage à l'étape suivante à la température de consigne moins 2°C ;

étape 5 : mise sous pression de l'assemblage (40 kN dans l'exemple, soit une pression moyenne de 12 bar) ;

étape 6 : attente pendant la durée d'impression, 3 minutes dans notre cas ;

étape 7 : refroidissement du support à 15°C/min, avec remise sous pression atmosphérique et maintien de l'effort presseur ;

étape 8 : fin de l'impression lorsque la température du support est inférieure à $T_g - 10$°C.

Ce protocole est utilisé pour l'impression d'un film de PS280 de 430 nm d'épaisseur déposé par tournette. La pression moyenne est de 12 bar et le temps d'impression est de 3 minutes. Le gradient thermique créé dans l'empilement permet difficilement de connaître la température du film. Dans une première approche on suppose que la température du film est celle du support du moule.

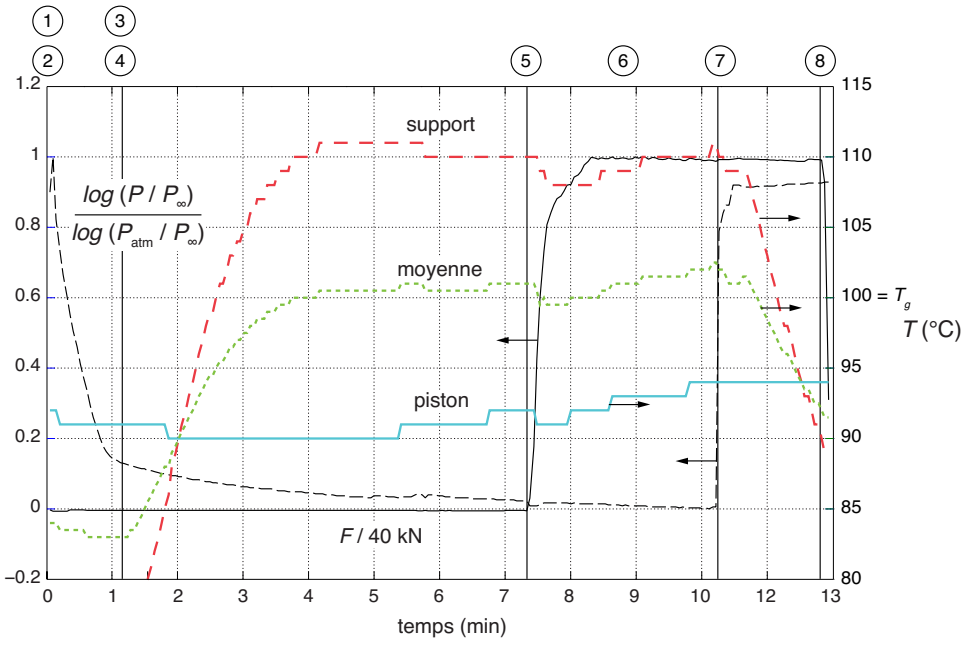


FIGURE 6.12 – Courbes expérimentales pour une impression sur la presse à piston mécanique *EVG520*. La pression dans la chambre (trait noir interrompu) et la force appliquée par le piston (trait noir continu) sont normalisées et représentées sur l'axe de gauche. La température du piston (trait bleu continu) et celle du support du moule (trait interrompu rouge) sont représentées sur l'axe de droite. La température moyenne (pointillés verts) est également représentée. Les instants correspondant aux différentes étapes d'impression sont repérés par les lignes verticales, avec le numéro de l'étape correspondante.

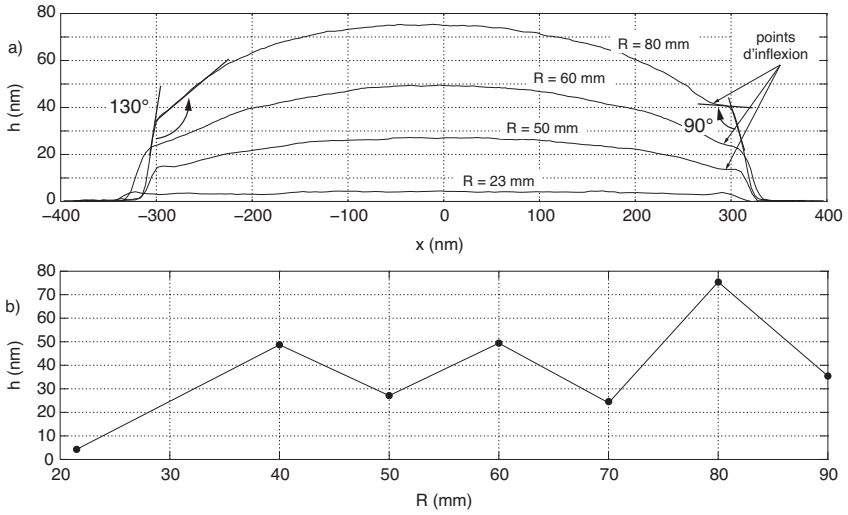


FIGURE 6.13 – Mesures expérimentales des profils imprimés (a) et de la hauteur maximale (b) en fonction de la distance R au centre de la plaque.

6.2.3.2 Caractérisation à l'échelle de la plaque

La caractérisation des impressions à l'échelle de la plaque, présentée sur la figure 6.13a, montre que globalement les motifs imprimés ont les formes recherchées, c'est-à-dire avec une surface libre convexe. Cependant, on remarque que la hauteur des motifs n'est pas la même, avec des différences importantes entre les motifs situés à 23 mm du centre de la plaque, qui font 5 nm de haut, et ceux situés à 80 mm, qui ont une hauteur de 75 nm. Les mesures ont montré que ces différences dépendaient essentiellement de la position du motif sur la plaque. Différentes hauteurs d'impression sont présentées sur la figure 6.13b en fonction de leur position radiale. Cette différence de hauteur est due à des vitesses d'impression différentes, qui semblent provenir ici d'un gradient de température au niveau du support du moule. En effet, les éléments chauffant sont des plots disposés en quinconce sous le support du moule. Pour des impressions de courte durée (quelques minutes), la diffusion de la chaleur n'est pas assez rapide pour avoir une température homogène en face arrière du moule. Les épaisseurs du moule et du film permettent alors au gradient de température d'être immédiatement transféré dans le polymère, comme présenté sur la figure 6.14. La viscosité varie ainsi en fonction de la position sur la plaque. La figure 6.13b suggère que les éléments chauffants été placés à 40, 60 et 80 mm du centre de la plaque dans la direction de mesure.

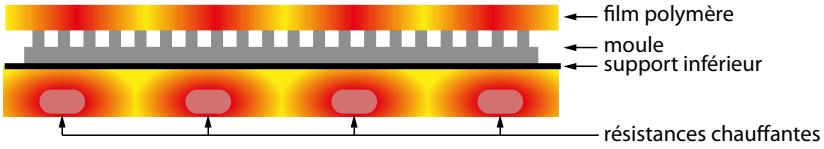


FIGURE 6.14 – Illustration de la répartition de la température sous le moule et dans le polymère pour des impressions de courte durée. Le moule et le film ayant une inertie thermique plus faible que le support, le gradient de température créé au niveau du support est immédiatement transféré dans le film. La viscosité est alors moins élevée (zones rouge) pour le polymère situé juste au-dessus des éléments chauffants.

Le différentiel de vitesse d'impression induit nécessairement des petites variations de la pression et ainsi une légère flexion du moule. Cependant nous supposerons dans la fin de ce chapitre que ces variations de pression sont négligeables devant celles de la viscosité, et que la pression est homogène sur les faces arrières du moule et du substrat. Ainsi les différences avec les simulations ne seront expliquées qu'en termes de variation de température.

6.2.3.3 Comparaison des temps d'impression

Les géométries présentées dans cette partie ont été localisées à la périphérie des plaques. Les images présentées sur la figure 6.15 sont obtenues avec un microscope à force atomique (a) et avec un microscope électronique à balayage (b). Ces images montrent que, localement, on est capable d'obtenir des surfaces axisymétriques, avec un procédé stable sur au moins quelques centimètres carrés. Ici la pression moyenne est de 12 bar, la température de 110°C, et l'on obtient des motifs ayant une hauteur de 75 nm pour un enfoncement du moule d'environ 44 nm.

La simulation de l'impression à 110°C pour un enfoncement de 44 nm donne un temps d'impression de 4 s, soit un temps environ 52 fois plus court que la valeur expérimentale de 3 minutes. Si on avait un comportement newtonien et avec nos hypothèses faites sur l'homogénéité de la

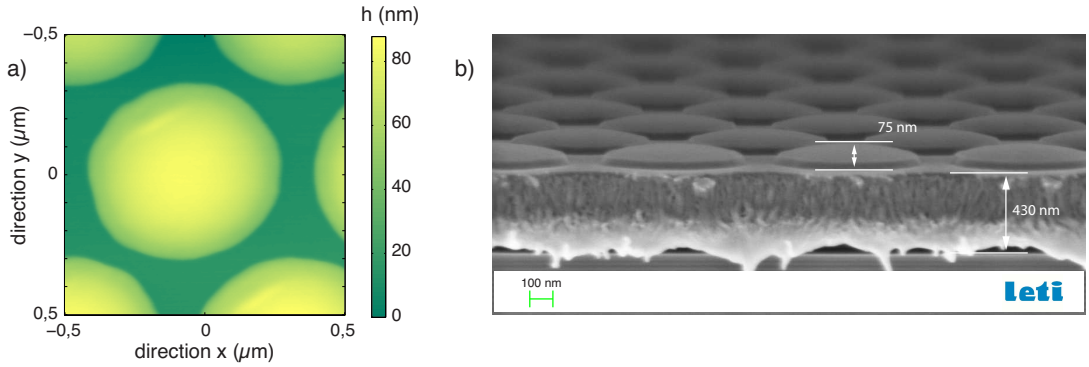


FIGURE 6.15 – Images de la surface libre du film de 430 nm après impression partielle, obtenues par microscopie à force atomique (a) et avec un microscope électronique à balayage (b). Les motifs obtenus vérifient bien la propriété d'axisymétrie et ont une forme assimilable à celle d'une lentille.

pression, cela supposerait que la viscosité dans le film mince serait 52 fois plus élevée que la viscosité mesurée de manière macroscopique à la même température. Cette différence est expliquée ici par l'incertitude sur la température d'impression. En utilisant la loi WLF identifiée au chapitre 2 on montre que ce facteur 52 correspond à peu près à une diminution de 8°C de la température pour un comportement rhéofluidifiant. En simulant l'impression à 102°C avec la loi de Carreau l'on obtient bien le même temps d'impression par la simulation et les expériences. Cette température est très proche de la température de transition vitreuse, mais également de la température moyenne entre le piston et le support du moule, présentée sur la figure 6.12 de la partie 6.2.3.1.

La température n'ayant pas d'influence sur la forme de la surface libre d'après les simulations de la partie 6.2.2.2, les résultats expérimentaux concernant la géométrie seront quand même comparés à la simulation à 110°C, faute de temps pour refaire toutes les simulations à 102°C.

6.2.3.4 Mesure de l'angle de contact

La mesure des angles de contact figés par le refroidissement entre la surface libre et le moule nous permet d'évaluer la longueur de glissement b. Ces angles, d'après les parties 6.2.2.2 et 6.2.2.3, sont liés à la longueur de glissement entre le polymère et le solide, et varient avec la force appliquée sur le motif. Dans nos résultats ces angles de contact sont très variables, avec un angle minimal proche de 90°, et un angle maximal de 130°, visibles sur la figure 6.13a. Ces valeurs sont à comparer à l'angle de mouillage statique de 87° imposé dans les simulations. De plus l'angle mesuré dépend également de la section choisie. Ces conditions ne permettent donc pas de déduire une valeur fiable de la longueur de glissement. Néanmoins, les simulations montrent qu'avec une longueur de glissement de 40 μm, l'angle de contact était compris entre 91° et 106°, pour des pressions comprises entre 6,4 et 13 bars, ce qui est la meilleure correspondance que l'on ait pu obtenir. De plus cette valeur change peu la forme de la surface libre au centre du motif.

Dans le cas où les incertitudes sur la pression et la température seraient moins importantes, ces résultats suggèrent une autre méthode de mesure de la longueur de glissement. En effet la méthode présentée dans le chapitre 5 ne pouvait pas s'appliquer aux substrats traités avec un

anti-adhésif, faute de pouvoir y coucher le polymère, structurer ce dernier et retirer le moule sans décoller le film. Ici l'on observe des variations mesurables d'angle en fonction de la pression, qui pourraient être corrélées aux valeurs des simulations. Ce type d'expérience correspond aux expériences réalisées par Hoffman [114] qui étudiait la translation d'un ménisque dans un tube capillaire, ce qui a été simulé avec NanoNem par Teyssèdre et Gilormini [97] dans le cas de la déformation plane. Cette méthode demande donc à être développée avec le procédé de nanoimpression.

6.2.3.5 Caractérisation de la courbure

On souhaite déterminer la courbure des surfaces libres. Pour cela on ajuste l'équation cartésienne

$$P(x, y) = ax^2 + by^2 + 2cxy + dx + ey + 1 = 0 \tag{6.1}$$

aux points de mesure. Les constantes du polynôme P sont déterminées en minimisant la fonctionnelle $\phi = \sum_{i,j} P(x_i, y_j)^2$ et conduisent à l'étude de la matrice

$$A = \begin{pmatrix} a & c \\ c & b \end{pmatrix} . \tag{6.2}$$

Les vecteurs propres de la matrice A correspondent alors aux directions principales de la surface, et ses valeurs propres définissent la nature de celle-ci.

Sur l'ensemble des profils mesurés, la forme de la surface libre est trouvée très proche de celle d'un arc de cercle. Le rayon de courbure moyen vaut 3,14 μm, que l'on compare à la valeur de 3,37 μm obtenue par simulation. Ici les résultats numériques surévaluent de 7 % le rayon de courbure, ce qui suggère que la pression locale est plus faible ou que la longueur de glissement est plus grande que dans les simulations effectuées.

6.2.4 Bilan

La fabrication de surfaces axisymétriques convexe à partir de l'impression partielle d'un motif axisymétrique profond a été réalisée. Le logiciel de simulation NanoNem a permis de définir des conditions expérimentales permettant d'obtenir ces formes en présence d'effets capillaires.

Nous avons montré que les profondeurs imprimées obtenues expérimentalement et numériquement ne correspondaient pas, mais que cela devait provenir d'une incertitude sur la température d'impression. En ajustant la température avec la température moyenne dans l'empilement une bonne correspondance est obtenue entre les deux approches.

La caractérisation de l'angle de contact entre le PS280 et le silicium traité avec un anti-adhésif a permis de suggérer que la longueur de glissement est beaucoup plus grande dans ce cas que dans le premier exemple avec le moule souple et le PS35. Une détermination plus fine serait envisageable avec l'utilisation de la presse pneumatique utilisée dans le premier exemple de validation afin de mieux contrôler les paramètres expérimentaux.

Enfin la caractérisation de la courbure a montré une différence de 7 % entre les profils imprimés et les simulations. Comme la longueur de glissement influence cette courbure, la validation des résultats n'est que partielle.

6.3 Conclusion

Les deux exemples de validation proposés nous ont permis de mettre en évidence la nécessité de considérer un modèle de comportement plus élaboré que le comportement newtonien pour simuler le procédé de nanoimpression pour des géométries ayant un rapport de forme h/L équivalent ou supérieur à 0,1.

Le premier exemple montre qu'avec des conditions expérimentales bien contrôlées le comportement rhéofluidifiant donne une meilleure approximation des profondeurs imprimées que le comportement newtonien. Moins de 10 % d'écart ont été obtenus entre les mesures expérimentales des profondeurs d'impression et les simulations. Cet exemple traitait en particulier le cas d'un film très mince de 89 nm, soit 16 fois la taille des rayons de giration du polymère et proche de la limite de 81 nm établie au chapitre 2. Cette faible épaisseur a permis de mettre en évidence les limites du comportement visqueux non linéaire. L'étude de la surface libre montre alors que la correspondance est très discutable sur l'ensemble du profil. L'utilisation d'un comportement viscoélastique est suggérée pour décrire plus fidèlement les profils observés.

Le second exemple concernait un cas axisymétrique pour une épaisseur de film de PS280 37 fois plus importante que le rayon de giration du polymère. Les géométries imprimées étaient plus proches des résultats numériques que dans l'exemple précédent. Le logiciel de simulation NanoNem a permis de déterminer les conditions expérimentales permettant d'obtenir des géométries convexes de type "lentilles" en s'inspirant des résultats de Rowland et al. [113]. La prise en compte de la tension de surface pour fabriquer ces géométries était ici un challenge que nous avons su relever. La longueur de glissement reste un paramètre peu influent pour la profondeur d'impression mais déterminant pour la forme de la surface libre. L'ajustement des formes obtenues avec les simulations suggèrent une longueur de glissement très grande devant les dimensions du film et des motifs (40 μm). Dans cet exercice où l'épaisseur du film était du même ordre de grandeur que la dimension des motifs, la relaxation du matériau n'a pas été remarquée. Comme nous avons montré que la rhéofluidification devait être prise en compte avec les pressions d'impression retenues, le modèle newtonien n'est donc pas suffisant.

Chapitre 7

Conclusion et perspectives

7.1 Conclusion générale

Ces travaux de thèse visaient à étudier le procédé de nanoimpression thermique pour la fabrication de micro- et nanostructures. La problématique que nous nous étions fixée consistait à évaluer les vitesses d'impression des motifs dans des films minces de polymère. Cette problématique avait déjà été abordée par de nombreux auteurs avec pour objectif principal la détermination des conditions optimales d'impression. Derrière cette problématique se cachait un point très délicat qui était le comportement du polymère pour les films minces. Dans les modèles existants pour la nanoimpression thermique, les comportements les plus fréquemment utilisés sont celui du fluide newtonien, celui du fluide visqueux rhéofluidifiant et le comportement de fluide viscoélastique. Peu d'auteurs proposent une validation expérimentale des simulations à partir des propriétés macroscopiques des matériaux. Trois raisons principales peuvent expliquer cela. La première est que certains polymères pour la nanoimpression sont vendus en très petite quantité (quelques grammes) et le coût de fabrication d'un film épais (2 mm) devient prohibitif. La seconde raison est qu'il faut pouvoir simuler les écoulements à l'échelle nanométrique, où les forces capillaires ne sont pas négligeables, et dans des conditions représentatives des expériences. Enfin il faut pouvoir réaliser des expériences en contrôlant précisément les paramètres expérimentaux. Les films étant très minces (inférieurs au micromètre) ils sont par exemple très sensibles aux variations de la température.

Dans cette thèse nous avons souhaité étudier cette possibilité d'utiliser un comportement obtenu avec des mesures macroscopiques pour décrire le comportement des films minces. Ces films ne devaient cependant pas avoir des épaisseurs inférieures à la limite de 40 nm définie par Keddie et al. [25] en dessous de laquelle la température de transition vitreuse du polystyrène est supposé être dépendant de l'épaisseur du film. Pour cela deux polystyrènes de masses molaires différentes ont été caractérisés sur un rhéomètre à plateaux parallèles. Ces polymères ont été caractérisés comme des fluides viscoélastiques. Les composantes visqueuses des matériaux ont été extraites de ces mesures. L'étude que nous avons menée [39] sur le domaine de validité du comportement newtonien nous a suggéré de prendre en compte la rhéofluidification dans nos modèles de comportement. Ainsi le principe de Cox-Merz a été appliqué aux mesures en petites déformations pour obtenir les lois d'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement. Cette démarche consistait à négliger la composante élastique du matériau bien que les expériences réalisées par Scheer et al. [31] et Schulz et al. [18] ont montré que la

viscoélasticité avait une influence sur le profil des motifs imprimés. Dans notre cas nous avons supposé que la composante élastique n'avait pas d'influence majeure sur les vitesses d'impression. Les géométries étudiées étant inférieures à la longueur capillaire (2 mm) de nos matériaux, nous devions prendre en compte les énergies de surface du polystyrène dans l'air, sur le silicium vierge et sur le silicium traité avec un anti-adhésif comme les moules en nanoimpression. Ces mesures ont été faites avec les dispositifs de la goutte pendante et de la goutte posée. Les valeurs retenues pour la tension de surface et les différents angles de mouillage étaient indépendantes de la température et de la masse molaire dans la suite de notre étude.

Les logiciels de simulation d'écoulements visqueux disponibles dans le commerce et au laboratoire au début de la thèse ne permettaient pas d'étudier des écoulements à l'échelle nanométrique en prenant en compte la tension de surface du polymère et le mouillage de celui-ci sur les solides. De plus nous avons réalisé une étude [67] avec le logiciel Abaqus montrant que les modèles simplifiés newtoniens ne permettaient pas d'évaluer la vitesse d'impression avec les rapports de forme des géométries utilisées. Nous avons donc décidé de développer un code de calcul pour répondre à notre besoin. La mise en œuvre de ce code à nécessité d'établir la formulation variationnelle pour un problème de Stokes, avec des forces capillaires, la prise en compte de solides mobiles et un comportement rhéofluidifiant. Cette formulation a été établie en déformation plane et en axisymétriques et discrétisée à l'aide de la méthode des éléments naturels contraints. Le chapitre 3 présentait tout le développement nous permettant d'obtenir la formulation variationnelle faible de l'équation d'équilibre, avec une formulation mixte nous permettant de traiter un problème sûrement incompressible. La construction et l'assemblage des matrices ont été présentés avec la solution retenue pour pouvoir simuler des impressions à effort constant.

NanoNem, l'outil de simulation numérique mis en place pour simuler le procédé de nanoimpression, a été validé numériquement sur des exemples de la littérature. Quatre exemples ont été proposés à travers lesquels il apparaît que l'incrémentation en temps, la prise en compte d'un comportement aussi bien linéaire que non linéaire en loi de Carreau et de l'incompressibilité, le calcul de la pression, le traitement du contact, du glissement de Navier, de l'angle de mouillage et de la tension de surface implantés dans NanoNem ont été validés, en déformation plane et en axisymétrique. Ces tests ont confirmé la fiabilité et la robustesse de NanoNem, mais la question de sa performance en termes de temps de calcul reste ouverte. Ce logiciel a été développé à partir de deux routines fournies par Illoul [91] pour calculer le gradient des fonctions de forme CNEM et pour extraire les nœuds de la surface libre. Une centaine de fonctions ont été ajoutées pour réaliser les différentes opérations de simulation et de post traitement, dont le programme principal qui compte environ 2000 lignes de code. Un effort particulier a permis de rendre ce logiciel accessible à des utilisateurs tiers et un manuel complet (voir annexe page 149) a été rédigé à cette fin. Enfin, au vu des résultats présentés dans cette thèse et des exploitations possibles présentées par Teyssèdre et Gilormini [97], NanoNem n'est finalement pas un code exclusivement dédié à la nanoimpression thermique et pourra trouver d'autres domaines d'application nécessitant de simuler des écoulements plans ou axisymétriques, à faible nombre de Reynolds et avec des effets capillaires.

La formulation utilisée dans le code de calcul introduisait un nouveau paramètre spécifique aux écoulements à petites échelles : la longueur de glissement. Ce paramètre caractérise la propriété que peut avoir un fluide de glisser partiellement sur une surface et est difficilement accessible avec des moyens conventionnels de caractérisation. Le chapitre 5 proposait alors une méthode permettant de mesurer cette longueur à partir d'un film structuré par nanoimpres-

sion posé sur un substrat. En élevant la température du film au-dessus de la température de transition vitreuse les motifs s'effacent sous la seule action de la tension de surface. Le temps caractéristique d'effacement devait alors permettre de mesurer la viscosité du film et la longueur de glissement entre le polymère et le substrat. Les mesures n'ont pas complètement abouti mais nous avons mis en évidence la sensibilité de la viscosité du film de polymère aux incertitudes sur la température. Les viscosités mesurées étaient quatre à dix fois plus élevées que les viscosités mesurées macroscopiquement. La première interprétation est celle proposée par Teisseire et al.[103] qui est une augmentation de la viscosité dans les films minces à une température donnée. La seconde interprétation est celle que nous proposons dans ce chapitre, à savoir que la température du film n'est pas nécessairement égale à la température de la plaque chauffante. Cette hypothèse est avancée à l'aide d'une expérience faite à une même température mais avec des isolations différentes des échantillons. Notre hypothèse est que si l'air en contact avec le film n'est pas à la même température que le substrat alors l'air abaisse la température du film. Une simple surestimation de la température du film peut alors expliquer les différences avec les valeurs macroscopiques.

Le dernier chapitre visait à valider l'ensemble des hypothèses faites sur le comportement des matériaux et sur l'utilisation des modèles continus pour décrire les écoulements, mais avec l'objectif principal d'avoir une bonne approximation des vitesses d'impression. Un résultat important de ce chapitre est que le modèle newtonien simulé avec les mesures macroscopiques de la viscosité donne des vitesses d'impression dix à cent fois plus faibles que celles obtenues expérimentalement. Ainsi la validation était essentiellement portée sur la pertinence du comportement non linéaire pour combler cette différence. Notre démarche consistait alors à réaliser des impressions, puis simuler ces impressions à partir des paramètres expérimentaux mesurés, puis comparer les profondeurs imprimées. Un premier exemple étudiait l'impression de structures longiformes dans des films très minces. Les conditions expérimentales nous ont permis d'avoir un bon contrôle des différents paramètres et une très bonne correspondance des profondeurs imprimées. Dans notre comparaison nous avons pris soin d'utiliser les mêmes temps d'impression dans les simulations et les expériences. Ces résultats sont d'autant plus encourageants que les épaisseurs des films imprimés étaient proches des épaisseurs limites définies par Bodiguel et Fretigny [22] et Leveder [23] où les propriétés des matériaux peuvent dépendre de l'épaisseur du film. L'interprétation de nos mesures n'a pas nécessité d'utiliser ce résultat. Néanmoins, plus de caractérisations sont nécessaires pour s'assurer que nos modèles conviennent pour des épaisseurs plus importantes et avec d'autres géométries. Cet exemple a également permis de mettre en évidence les limites du modèle visqueux non linéaire et nous suggérons d'utiliser un comportement viscoélastique pour mieux décrire la surface libre. Le second exemple traitait un cas axisymétrique avec des épaisseurs de film plus importantes. La correspondance entre les temps d'impression était moins bonne que dans le premier exemple, mais nous avons soulevé un problème de contrôle de la température sur la presse utilisée. Au regard des résultats du premier exemple, nous avons supposé que les différences de temps d'impression ne pouvaient pas venir d'un changement de comportement. L'étude visait à fabriquer des formes convexes proches des formes de lentilles sphériques. NanoNem a permis d'établir les conditions d'impression et une bonne correspondance a pu être établie entre les profils simulés et expérimentaux.

En somme les hypothèses faites au début de la thèse semblent être pertinentes pour répondre au problème posé. Le comportement visqueux non linéaire caractérisé macroscopiquement a permis une bien meilleure évaluation des vitesses d'impression que le comportement newtonien généralement utilisé. De plus la prise en compte du comportement viscoélastique pour la

simple estimation de ces vitesses avec les épaisseurs des films considérés ne semble pas être nécessaire. Les exemples présentés permettent de valider partiellement le code de simulation pour la nanoimpression, en attendant plus de comparaisons avec d'autres géométries, et d'autres épaisseurs de films.

7.2 Perspectives

La modélisation et les simulations proposées dans cette thèse s'intéressaient uniquement à l'impression d'un motif isolé. Au regard des conditions expérimentales la force appliquée sur ce motif était supposée constante et les simulations permettaient de calculer les vitesses d'impression. Ce motif appartenait à un réseau périodique et ne pouvait que se translater. En pratique ces conditions ne sont pas toujours respectées. En bordure d'un réseau par exemple, où l'on a une rupture de symétrie, Gourgon et al. [13] ont montré que le moule fléchissait. Cette flexion implique nécessairement une légère rotation des motifs pendant l'impression. En fonction de la raideur du moule, l'impression d'un même réseau peut alors entraîner une rotation plus ou moins importante du motif. Dans l'objectif d'optimiser le procédé de nanoimpression, ce constat soulève plusieurs questions qui s'inscrivent dans la continuité des travaux de cette thèse. Les vitesses d'impressions calculées dans le cas idéal sont-elles suffisantes pour décrire la cinématique d'un moule entier ? Doit-on prendre en compte l'intégralité des motifs d'un réseau pour estimer la vitesse d'impression de celui-ci ? Le substrat sur lequel est couché le polymère se déforme-t-il pendant l'impression ? Quelles stratégies sont envisageables pour simuler la flexion d'un moule entier sur lequel sont gravés des millions de motifs ? Les perspectives ci-dessous apportent des éléments de réponse à l'ensemble de ces questions.

7.2.1 Équation de comportement du moule

La modélisation du comportement du moule et du substrat pose moins de difficultés que celle du polymère. Les moules et substrats ont des dimensions (200 mm de diamètre et 750 μm d'épaisseur dans cette thèse) qui permettent d'utiliser la théorie des coques minces pour décrire leur comportement. Cela revient à supposer que la déformation dans l'épaisseur est négligeable. L'hypothèse des petites déformations peut également être utilisée, ce qui simplifie la résolution des équations.

Le cas du moule en silicium est le cas le plus simple. Le matériau étant relativement rigide, les courbures du moule sont petites. Cela permet d'utiliser le modèle des plaques de Love-Kirchhoff [115] pour avoir l'équation d'équilibre local du moule donné par la relation :

$$\Delta\Delta u(x,y) = D.p(x,y) \qquad \text{avec} \qquad D = \frac{12(1-\nu^2)}{Et^3} \tag{7.1}$$

où u est le déplacement vertical d'un point de la plaque, D le module de raideur, t l'épaisseur du moule et p la résultante de pression sur le segment normal au plan moyen au point considéré. E et ν désignent respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du silicium. Cette équation est celle utilisée par Taylor [17] dans son logiciel de calcul de flexion de moule et peut être facilement résolue numériquement. Dans la relation (7.1) les effets inertiels sont négligés. Sans considérer le problème des zones de contact qui peuvent changer entre le moule et le polymère, toute la difficulté ici est d'évaluer la pression p. Si la distribution de p sur le moule est connue, alors la résolution de (7.1) donne immédiatement la flexion du moule. Or

p comprend la pression en face arrière p_0, que l'on peut évaluer, et la force de réaction du polymère que l'on note F. Comme F dépend de la vitesse d'impression l'équation (7.1) devient une équation temporelle. L'étude de ce couplage est présentée dans la partie suivante. Enfin notons que l'utilisation d'un moule rigide implique nécessairement une étude à deux échelles. Plus le moule est rigide, plus les déformations auront tendance à se propager sur des grandes distances (supérieures au millimètre). On pourra alors distinguer l'échelle des motifs et l'échelle des déformations du moule. La partie 7.2.7 développera un peu plus la relation entre ces deux échelles.

De manière évidente le même raisonnement s'applique pour les substrats en silicium ou tout matériau de rigidité équivalente. Dans le cas des moules souples les courbures peuvent ne plus être négligeables et l'utilisation de la relation (7.1) doit être faite avec précaution, notamment dans le cas de substrats très rugueux ou non plans.

7.2.2 Équilibre d'un motif avec flexion du moule

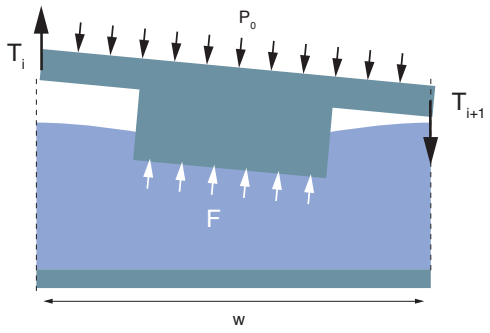


FIGURE 7.1 – Illustration des efforts appliqués à un motif lors d'une impression avec la prise en compte de la flexion.

Lorsque le moule fléchit, un motif élémentaire n'est plus soumis uniquement à deux forces, celle du polymère en face avant et celle de la presse en face arrière, mais également aux efforts tranchants dans le moule. Pour se représenter ces efforts on isole un motif élémentaire comme présenté sur la figure 7.1. La pression p_0 est la pression exercée par la presse et reste la donnée d'entrée. Les efforts T_i et T_{i+1} sont les efforts les parties adjacentes du moule sur le motif isolé et sont liés par la relation de comportement du moule, comme la relation (7.1) pour les moules élastiques. L'effort F est l'effort de réaction du polymère et c'est l'opposé de l'effort qui était appliqué dans nos simulations. L'équilibre du motif est donné par la relation

$$p_0.w + T_i + T_{i+1} + F = 0 \tag{7.2}$$

où w est la période du motif. Dans le cas où la flexion est négligée T_i et T_{i+1} sont nuls et l'on retrouve la relation $F = -p_0.w$ qui était utilisée dans nos simulations. Lorsque les efforts tranchants ne sont plus nuls, le problème comporte trois inconnues et deux équations à résoudre. La résolution de ces équations dépend du choix fait pour décrire l'écoulement du polymère.

7.2.3 Les modèles d'écoulement simplifiés

En utilisant un modèle simple comme le modèle issu de la théorie de la lubrification (cf. chapitre 3) qui suppose l'écoulement parallèle au substrat, F peut être explicitement donné en fonction de la viscosité du polymère, de l'épaisseur du film sous le motif, de la largeur du motif et la vitesse d'impression. Dans ce cas F peut être directement intégré dans l'équation de comportement du moule et l'on obtient l'équation différentielle non linéaire suivante pour les moules élastiques :

$$\Delta\Delta u(x,y) = D\left(p_0 - \frac{\eta}{L}\,\dot{u}\left(\frac{L}{h_0 - u}\right)^3\right) \tag{7.3}$$

où h_0 est l'épaisseur initiale du film de polymère, η la viscosité du polymère et L la largeur du motif. La résolution de cette équation peut être faite à l'aide de la méthode des éléments finis et une méthode itérative de Newton. Le résultat d'une simulation est présenté sur la figure 7.2 pour l'impression de motifs micrométriques dans un film de polymère de 400 nm d'épaisseur. Trois réseaux de largeur 2 mm sont utilisés dans cet exemple pour montrer que l'on peut facilement prendre en compte un nombre important de motifs avec cette méthode avec un coût raisonnable : le temps de simulation est de l'ordre de la minute. Ici la simulation est arrêtée avant que les parties vides de motifs n'entrent en contact avec le film de polymère.

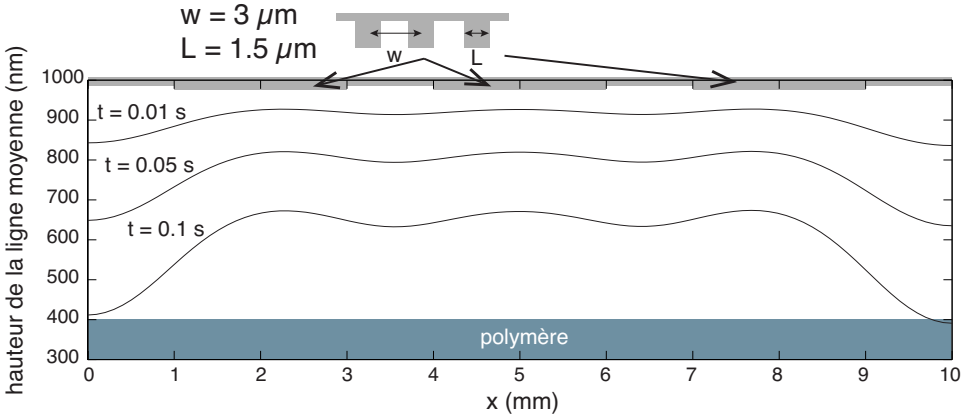


FIGURE 7.2 – Illustration de la flexion du moule en utilisant les efforts du modèle issu de la théorie de la lubrification pour l'impression de motifs micrométriques dans un film de polymère de 400 nm d'épaisseur.

Une approche similaire a été proposée par Kehagias et al. [15]. Ces auteurs utilisent les équations de la théorie de la lubrification pour simuler l'écoulement du polymère et évaluer le taux de remplissage du moule. Ils proposent également une vérification expérimentale et ajustent la viscosité du polymère considéré comme un fluide newtonien. Une autre approche intéressante est celle proposée par Taylor et al. [17] qui modélisent le film de polymère comme un solide semi-infini et utilisent les solutions de la mécanique du contact pour décrire la déformation du film. Cette méthode donne une équation explicite entre la déformée de la surface libre et l'effort résultant sur le motif. Ici l'effort ne peut pas être intégré directement dans l'équation de flexion du moule. Le couplage fort nécessite alors la résolution de deux équations, ce que font les auteurs.

7.2.4 Utilisation de NanoNem dans le problème de flexion

L'utilisation des modèles analytiques ne permet pas de prendre en compte la rhéofluidification du matériau. Or nous avons montré dans la partie 2.2.3 et dans le chapitre 6 que ce phénomène était très présent dans des conditions classiques d'impression ($p_0 \approx 10$ bars) avec nos polymères. La détermination de la relation entre la force F et la vitesse d'impression avec un tel comportement ne peut alors être faite qu'à l'aide d'une méthode numérique. Il existe alors deux stratégies. La première qui est compliquée à mettre en œuvre en traitant le problème de couplage fort où l'on cherche en même temps la vitesse d'impression et la flexion du moule. Cette stratégie pose problème car d'une part la rigidité des matériaux n'est pas équivalente entre le polymère et le moule, ce qui rend le problème mal conditionné, et d'autre part il faudrait simuler l'impression de motifs sur un grand nombre de périodes, ce qui est très coûteux en termes de calculs. L'autre stratégie consiste à considérer un couplage faible. C'est ici que NanoNem peut être utilisé.

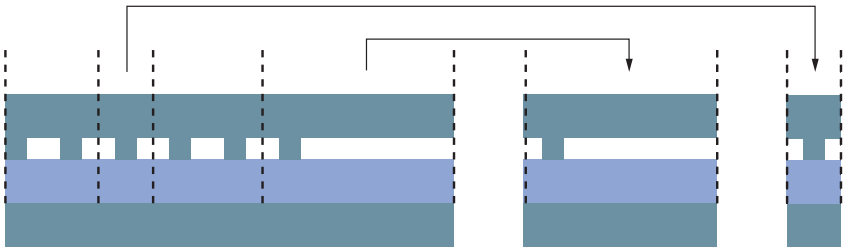


FIGURE 7.3 – Découpage près d'un bord d'un réseau périodique pour générer une base de données en vue de calculer la flexion du moule avec un couplage faible.

L'effort appliqué aux motifs va légèrement varier autour de la valeur nominale $p_0.w$. Il faut d'abord évaluer cette plage de variation de l'effort, ce qui peut être fait en estimant la flexion maximale du moule et en connaissant sa raideur. Puis il faut simuler l'impression des motifs dans cette plage d'efforts. On aura alors autant de simulations que de types de motifs multiplié par le nombre de valeurs prises pour l'effort. Cela nous permet de constituer une banque de donnée d'efforts calculés numériquement qui dépendent de l'effort de réaction du polymère, de la profondeur d'impression et du type de motif. La figure 7.3 illustre cette méthode où l'on voit qu'un réseau périodique peut être réduit à l'étude de deux géométries, une à l'intérieur du réseau et l'autre sur son bord. Ce découplage suppose que les propriétés de symétrie et de périodicité restent valables dès le deuxième motif en partant du bord. Cet effort sera alors intégré à l'équation de flexion du moule (7.1) comme l'effort calculé avec la théorie de la lubrification de l'exemple de la partie 7.2.2. Dans ce cas la résolution est un peu plus complexe puisque l'on ne dispose pas de formule explicite pour l'effort F mais simplement de valeurs discrètes. Une telle résolution n'a pas été effectuée dans nos travaux faute de temps et fait partie des objectifs à court terme.

7.2.5 Optimisation du procédé de nanoimpression

L'homogénéisation de l'épaisseur résiduelle reste un sujet de recherche très important pour la nanoimpression thermique. Ce sujet est d'autant plus difficile lorsque l'on regarde les paramètres du procédé sur lesquels on peut intervenir : la pression, la température, le vide et le temps

d'impression. Ici l'on voit que la nanoimpression souffre de sa simplicité pour corriger des défauts d'impression mesurés localement. L'optimisation de l'épaisseur résiduelle nécessite alors de travailler directement sur le moule, ce qui complexifie l'opération. Les techniques proposées par Nielsen et al. [11], avec un moule à rigidité variable, ou Pedersen et al. [16], avec des motifs d'équilibrage, donnent des pistes de recherche mais pas de règles de dimensionnement. Étant donnée la complexité du problème de flexion du moule, une méthode numérique itérative semble être la plus appropriée pour définir de telles règles. Une itération consisterait à calculer la flexion du moule et mesurer l'épaisseur résiduelle.

Avec la solution de Nielsen et al. [11] l'épaisseur du moule peut alors être localement modifiée pour homogénéiser cette épaisseur en rigidifiant les zones où la flexion est importante (bords de réseaux) et inversement. Cette stratégie a été utilisée et mise en œuvre par Taylor et al. [17], mais avec une évaluation des efforts faite avec des modèles d'écoulement simplifiés. Avec la solution proposée par Pedersen et al. [16] il faut pouvoir calculer rapidement la relation effort-vitesse d'impression d'un motif dont les dimensions changent, pour une plage d'efforts donnée autour de la valeur nominale et pour différentes épaisseurs comme présenté dans la partie 7.2.4. Pour y arriver on peut envisager de calculer au préalable des solutions pour un ensemble fini de géométries d'équilibrage de tailles différentes. Le problème d'optimisation peut être effectué en utilisant une méthode d'interpolation comme la décomposition orthogonale aux valeurs propres utilisée par Bialecki et al. [116] dans un problème de condition thermique en transitoire. En imaginant que seule la largeur L des motifs soit variable, un ensemble discret de largeurs serait simulé. La méthode d'interpolation pourrait alors permettre de chercher continûment et rapidement la largeur optimale pour minimiser l'épaisseur résiduelle. Cette méthode reste néanmoins beaucoup plus complexe que celle de Nielsen et al. [11] car l'optimisation dépend de la taille des motifs d'équilibrage, mais également de leur position sur le moule.

7.2.6 Les conditions aux limites

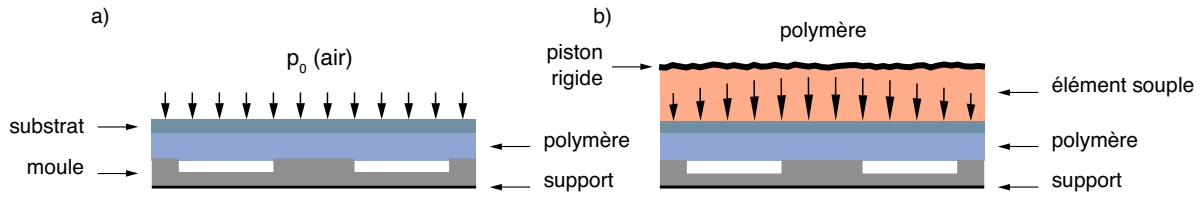


FIGURE 7.4 – Illustration des différentes conditions aux limites rencontrées expérimentalement. Les plaques peuvent être directement mises en contact avec un support rigide (moule sur son support, cas (a) et (b)) créant un contact unilatéral. La plaque peut être en contact avec un gaz sous pression (substrat dans le cas (a)) et la pression est alors homogène. Un élément souple peut être introduit entre le substrat et le piston rigide (b) et créer une distribution de pression en forme de cloche sur le substrat.

Les conditions aux limites rajoutent une difficulté supplémentaire à la modélisation de la flexion du moule. Dans l'ensemble des simulations et modèles proposés nous avons supposé que la pression était constante en face arrière du moule. Pour une étude sur quelques centimètres

carrés cette hypothèse peut être justifiée, mais à l'échelle d'une plaque elle dépend de l'empilement choisi pour réaliser l'impression. Trois grands cas se présentent. Soit la plaque est directement en contact avec son support (ou un piston rigide), soit la plaque est en contact avec un gaz (air), soit un élément souple est introduit entre la plaque et le support. Dans le premier exemple du chapitre 6 l'empilement comprenait les deux premiers cas comme présenté sur la figure 7.4. Dans le cas où l'on utilise une pression pneumatique, la pression en face arrière de la plaque est homogène égale à la pression du gaz (a). Lorsqu'un élément souple est introduit entre le substrat et le piston rigide (b) il crée une distribution de pression en forme de cloche sur le substrat, avec une pression au centre pouvant être six fois plus importante que sur les bords. Enfin, lorsque le moule est posé sur un support rigide on a un contact unilatéral. On a alors deux configurations possibles, soit supposer que le contact est parfait entre les deux surfaces (a), soit prendre en compte la flèche du moule (b), non négligeable devant la taille des motifs. Prendre en compte ce type de condition aux limites nécessite de résoudre un problème non linéaire de contact.

7.2.7 Le moule vu comme un filtre mécanique

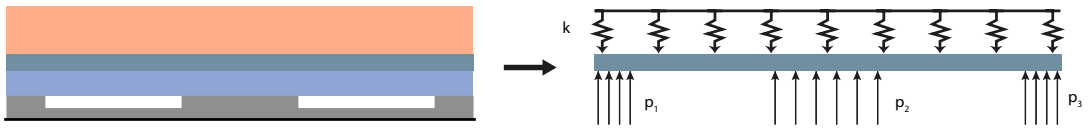


FIGURE 7.5 – Modélisation des conditions aux limites sur le substrat dans le cas d'un empilement avec un matériau souple en face arrière et une distribution de pressions en face avant.

Nous proposons une approche originale du problème de flexion du moule en transposant l'équation (7.1) dans le domaine de Fourier. L'idée consiste ici à résoudre le problème de flexion du moule avec des solutions périodiques, idée inspirée de la disposition des motifs sur les plaques. Le cas étudié est celui présenté sur la figure 7.5. Ce cas nous a permis de montrer que l'élément souple introduit entre le piston et le substrat pour absorber les défauts de surface du piston donne de la souplesse à l'assemblage et favorise la flexion du moule. Il a également permis d'avoir un modèle permettant d'interpréter l'influence de la densité des motifs et de la raideur du moule sur sa flexion. On suppose ici que la transmission de contraintes des motifs au substrat à travers le film de polymère résulte en une distribution localisée de pressions p_1, p_2 et p_3 au-dessus des motifs. Un modèle plus élaboré pourra prendre en compte une variation des forces en fonction de l'écoulement du polymère. L'élément souple est modélisé par un ensemble continu de ressorts de raideur par unité de longueur k.

Ce modèle nous permet d'expliciter la pression p de l'équation (7.1) :

$$p(x,y) = -\sum p_i H_i(x,y) - k.u(x,y) \qquad \text{avec} \qquad H_i(x,y) = \left\{ \begin{array}{ll} 1 & \text{sur le motif } i \\ 0 & \text{sinon} \end{array} \right\}.$$

En appliquant ces transformations à l'équation (7.1) avec la pression définie ci-dessus on obtient :

$$\left(X^2+Y^2\right)^2 \hat{u}(X,Y) = D.\hat{p}(X,Y) = -D.\left(\sum p_i \hat{H}_i + k.\hat{u}(X,Y)\right) \tag{7.4}$$

Ce qui permet d'obtenir immédiatement la transformée de Fourier du déplacement :

$$\hat{u} = \frac{-\sum p_i \hat{H}_i / k}{1 + ((\lambda X)^2 + (\lambda Y)^2)^2} = \hat{G}(X,Y).\sum p_i \hat{H}_i \qquad \text{avec} \qquad f_c = \sqrt[4]{k\frac{12(1-\nu^2)}{Et^3}} \tag{7.5}$$

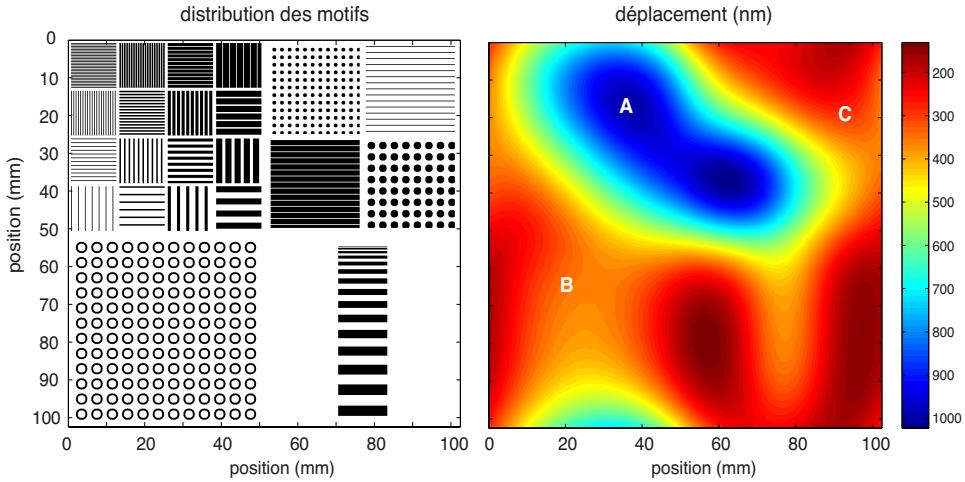


FIGURE 7.6 – Distribution arbitraire de motifs pour le réseau élémentaire de côté $l = 10\ cm$ (a) et calcul du déplacement du moule avec la méthode de Fourier (b).

Dans cette dernière équation $p_i\hat{H}_i$ est la transformée de Fourier du profil de pression sur le motif i et $\hat{G}$ une fonction de transfert type passe-bas d'ordre 4 de fréquence de coupure f_c. La méthode proposée ici permet donc de déterminer la transformée de Fourier du déplacement u étant donnée une distribution de pression. Par transformée inverse il est donc possible de calculer u. Le champ u peut être calculé en 2D, comme le montre la figure 7.6, pour une distribution quelconque de motifs. La distribution choisie permet d'avoir une densité importante de motifs dans la partie haute du réseau (a) et des densités moins importantes autour. Les formes des motifs sont soit des anneaux, soit des plots, soit des lignes orientées suivant l'horizontale ou la verticale. Le calcul de la déformée (b) montre alors que la flexion est la plus importante entre la zone dense en motifs (A) et les zones moins denses (B et C). Ce type de résolution peut alors permettre de simuler la déformation du moule pour un très grand nombre de motifs. Elle devra cependant inclure le comportement du polymère et la limitation de flexion par la prise en compte du contact entre le moule et le polymère dans les zones sans motifs.

Enfin la fonction de transfert de type passe-bas montre alors qu'une légère variation de densité des motifs sur des petites distances modifie très peu la déformée du moule. Ces mêmes variations mais suffisamment espacées provoquent par contre une flexion du moule. Cette distance de transition est définie par l'inverse de la fréquence de coupure $\lambda = 1/f_c$. Elle dépend des propriétés du moule mais également de l'empilement avec une couche de silicone par exemple. Dans le cas d'un moule en silicium les paramètres valent :

$$E = 110\ \text{GPa} \qquad t = 750\ \mu\text{m} \qquad \nu = 0{,}3 \qquad k = 1\ \text{GPa.m}^{-1}\,.$$

La raideur k est calculée comme le rapport E_r/e_0 du module d'Young du silicone E_r et de son épaisseur e_0. Ces valeurs donnent alors :

$$D = 0{,}24\ \text{Pa}^{-1}.\text{m}^{-3} \qquad \lambda = 8{,}1\ \text{mm}\,.$$

On met ici en évidence la notion de filtre mécanique. λ s'écrit :

$$\lambda = \sqrt[4]{\frac{kEt^3}{12(1-\nu^2)}} \tag{7.6}$$

ce qui montre que plus le moule est épais (t grand), plus la longueur λ est grande. La variation de densité de motifs a donc très peu d'influence sur un moule très rigide. Cependant, un moule très rigide propage les déformations très loin. Si l'on a un défaut (poussière) sur le moule, alors l'impression sera de mauvaise qualité sur une zone importante autour de ce défaut. Dans le cas d'un moule souple (moule fin ou matériau souple), alors cette distance de propagation diminue. Le moule sera plus sensible aux variations de densité des motifs, les déformations seront donc plus importantes qu'avec un moule souple, mais plus localisées (on isole des défauts).

7.3 Conclusion

Toutes ces perspectives montrent une partie des travaux réalisés sur la flexion du moule dans le cadre de cette thèse. Les idées nouvelles proposées et l'analyse des progrès qu'il reste à faire par rapport aux résultats de la littérature montrent que l'estimation de la flexion du moule pour la nanoimpression thermique reste un sujet attractif et prometteur.

Bibliographie

[1] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers. *Applied Physics Letters*, 67:3114, 1995.

[2] S. Y. Chou, P R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, L. Zhuang. Sub-10 nm imprint lithography and applications. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 15:2897–2904, 1997.

[3] J. Czochralski. Measuring the velocity of crystallization of metals. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 92:219, 1918.

[4] J. Haisma, M. Verheijen, K. Van Den Heuvel, J. Van Den Berg. Mold-assisted nanolithography: A process for reliable pattern replication. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 14:4124–4128, 1996.

[5] L. J. Guo. Recent progress in nanoimprint technology and its applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37:R123–R141, 2004.

[6] V. N. Truskett, M. P. Watts. Trends in imprint lithography for biological applications. *Trends in biotechnology*, 24:312–317, 2006.

[7] T. Ohtake, K. I. Nakamatsu, S. Matsui, H. Tabata, T. Kawai. DNA nanopatterning with self-organization by using nanoimprint. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 22:3275–3278, 2004.

[8] S. T. Chu, B. E. Little, W. Pan, T. Kaneko, S. Sato, Y. Kokubun. An eight-channel add-drop filter using vertically coupled microring resonators over a cross grid. *Photonics Technology Letters, IEEE*, 11:691–693, 1999.

[9] E. Krioukov, J. Greve, C. Otto. An eight-channel add-drop filter using vertically coupled microring resonators over a cross grid. *Sensors Actuators*, 90:58, 2003.

[10] F. Vollmer, D. Braun, A. Libchaber, M. Khoshsima, I. Teraoka, S. Arnold. An eight-channel add-drop filter using vertically coupled microring resonators over a cross grid. *Applied Physics Letters*, 80:4057, 2002.

[11] T. Nielsen, R. H. Pedersen, O. Hansen, T. Haatainen, A. Tolkki, J. Ahopelto, A. Kristensen. Flexible stamp for nanoimprint lithography. In *Micro Electro Mechanical System, 2005. 18th IEEE International Conference on MEMS*, pages 508–511, 2005.

[12] H. Lee, G.-Y. Jung. Full wafer scale near zero residual nano-imprinting lithography using UV curable monomer solution. *Microelectronic Engineering*, 77:42–47, 2005.

[13] C. Gourgon, C. Perret, G. Micouin, F. Lazzarino, J. H. Tortai, O. Joubert, J.-P. E. Grolier. Influence of pattern density in nanoimprint lithography. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, série A:491–549, 1888.

[14] S. Merino, A. Retolaza, H. Schift, V. Trabadelo. Stamp deformation and its influence on residual layer homogeneity in thermal nanoimprint lithography. *Microelectronic Engineering*, 85:877–880, 2008.

[15] N. Kehagias, V. Reboud, C. M. Sotomayor Torres, V. Sirotkin, A. Svintsov, S. Zaitsev. Residual layer thickness in nanoimprint: Experiments and coarse-grain simulation. *Microelectronic Engineering*, 85:846–849, 2008.

[16] R. H. Pedersen, L. H. Thamdrup, A. V. Larsen, A. Kristensen. Quantitative strategies to handle stamp bending in NIL. In *Proceedings of 34th International Conference on Micro and Nano Engineering: MNE 2008*, 15-18 September 2008. Athens, Greece, 2008.

[17] H. K. Taylor, K. Smistrup, D. S. Boning. Modeling and simulation of stamp deflections in nanoimprint lithography: Exploiting backside grooves to enhance residual layer thickness uniformity. *Microelectronic Engineering*, 88:2154–2157, 2011.

[18] H. Schultz, M. Wissen, N.Bogdanski, H. C. Scheer, K. Mattes, Ch. Friedrich. Impact of molecular weight of polymers and shear rate effects for nanoimprint lithography. *Microelectronic Engineering*, 83:259–280, 2006.

[19] V. Sirotkin, A. Svintsov, S. Zaitsev, H. Schift. Viscous flow simulation in nanoimprint using coarse-grain method. *Microelectronic Engineering*, 83:880–883, 2006.

[20] T. Leveder, S. Landis, L. Davoust, N. Chaix. Flow property measurements for nanoimprint simulation. *Microelectronic Engineering*, 84:928–931, 2007.

[21] J. L. Masson, P. F. Green. Viscosity of entangled polystyrene thin film melts: Film thickness dependence. *Physical Review E*, 65:031806, 2002.

[22] H. Bodiguel, Ch. Fretigny. Viscoelastic properties of ultrathin polystyrene films. *Macromolecules*, 40:7291–7298, 2007.

[23] T. Leveder. *Étude et caractérisation de films de polymère ultra-minces dans le cadre de la lithographie par nanoimpression*. Thèse, Institut Polytechnique de Grenoble, 2008.

[24] H. D. Rowland, W. P. King, J. B. Pethica, G. L. W. Cross. Molecular confinement accelerates deformation of entangled polymers during squeeze flow. *Science*, 322:720–723, 2008.

[25] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Corry. Size-Dependent depression of the glass transition temperature in polymer films. *Faraday Discussion*, 98:219–230, 1994.

[26] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress. The Glass transition in thin polymer films. *Advances in Colloid and Interface Science*, 94:167–196, 2001.

[27] M. Alcoutlabi, G. B. McKenna. Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17:R461–R524, 2005.

[28] J. S. King, W. Boyer, G. D. Wignall, R. Ullman. Radii of gyration and screening lengths of polystyrene in toluene as a function of concentration. *Macromolecules*, 18:709–718, 1984.

[29] E. C. Bingham. *An Investigation of the Laws of Plastic Flow*, volume 13. Government Printing Office, 1917.

[30] N. W. Kim, K. W. Kim, H.-C. Sin. Finite element analysis of low temperature thermal nanoimprint lithography using a viscoelastic model. *Microelectronic Engineering*, 85:1858–1865, 2008.

[31] H.-C. Scheer, N. Bogdanski, M. Wissen, T. Konishi, Y. Hirai. Polymer time constants during low temperature nanoimprint lithography. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 23:2963, 2005.

[32] W. P. Cox, E. H. Merz. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *Journal of Polymer Science*, 28:619–622, 1958.

[33] W.-M. Kulicke, R. S. Poter. Relation between steady shear flow and dynamic rheology. *Rheologica Acta*, 19:601–605, 1980.

[34] S. Onogi, I. Hamana, H. Hirai. Viscoelastic properties of concentrated solutions of polyvinyl alcohol. *Journal of Applied Physics*, 29:1503–1510, 1958.

[35] J.-S. Wang, J. R. Knox. Steady-state and dynamic rheology of poly(1-olefin) melts. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 16:1709–1719, 1978.

[36] K. Sakamoto, W. J. MacKnight, R. S. Porter. Dynamic and steady-shear melt rheology of and ethylene-methacrylic acid copolymer and its salts. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 8:277–287, 1970.

[37] T. Matsumoto, C. Hitomi, S. Onogi. Rheological properties of disperse systems of spherical particles in polystyrene solution at long-time scales. *Journal of Rheology*, 19:541, 1975.

[38] J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3ème édition. Wiley, New York, 1980.

[39] H. Teyssèdre, P. Gilormini, S. Landis, G. Régnier. Legitimate domain of a Newtonian behavior for thermal nanoimprint lithography. *Microelectronic Engineering*, 110:215–218, 2013.

[40] J. Bischoff, E. Catsiff, A. V. Tobolsky. Elastoviscous properties of amorphous polymers in the transition region. I. *Rubber Chemistry and Technology*, 25:751–758, 1952.

[41] H. Vogel. The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature. *Physikalische Zeitschrift*, 22:645, 1921.

[42] G. S. Fulcher. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 8:339–355, 1925.

[43] Von G. Tammann, W. Hesse. Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 156:245–257, 1926.

[44] T. G. Fox Jr, P. J. Flory. Viscosity-Molecular weight and viscosity-Temperature relationships for polystyrene and polyisobutylene. *Journal of American Chemistry Society*, 70:2384–2395, 1948.

[45] A. K. Doolittle. Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space. *Journal of Applied Physics*, 22:1471–1475, 1951.

[46] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77:3701–3707, 1955.

[47] PJ. Carreau . Rheological equations from molecular network theories. *Transactions of the Society of Rheology*, 16:99, 1972.

[48] A. W. Adamson, A. P. Gast. *Physical Chemistry of Surfaces*, 4ème édition. New York: Wiley, 1990.

[49] G. T. Dee, B. B. Sauer. The surface tension of polymer liquids. *Advances in Physics*, 47:161–205, 1998.

[50] H. K. Taylor, Y. C. Lam, D. S. Boning. A computationally simple method for simulating the micro-embossing of thermoplastic layers. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19:075007, 2009.

[51] K. L. Johnson. *Contact Mechanics*. Cambridge University Press, 1987.

[52] J. Boussinesq. *Application des potentiels à l'étude de l'équilibre et du mouvement des solides élastiques*. Gauthier-Villars, France, 1885.

[53] P. F. Papkovich. Solution générale des équations différentielles fondamentales d'élasticité exprimée par trois fonctions harmoniques. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 195:513–515, 1932.

[54] T. C. O'Sullivan, R. B. King. Sliding contact stress field due to a spherical indenter on a layered elastic half-space. *Journal of Tribology*, 110:235–240, 1988.

[55] H. Taylor, D. Boning. Towards nanoimprint lithography-aware layout design checking. In *SPIE Advanced Lithography*, page 76410U, 2010.

[56] H. Taylor. *Modeling and Controlling Topographical Nonuniformity in Thermoplastic Micro- and Nano-Embossing*. Thèse, University of Cambridge, 2009.

[57] J. Stefan. Versuche über die scheinbare Adhäsion. *Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Mathematisch Naturwissenschaftliche*, 69:713–735, 1874.

[58] G.G. Stokes. Steps towards a kinetic theory of matter. In *Report of the British Association*, pages 613–622. Press Syndicate of the University of Cambridge, 1884.

[59] Lord Rayleigh. On an improved apparatus for Christiansens's experiment. *Philosophical Magazine*, 20:358–360, 1885.

[60] O. Reynolds. On the theory of Lubrication and its Application to M. Beauchamp Tower's Experiments, Including an Experimental Determination of the Viscosity of Olive Oil. *Proceedings of the Royal Society of London*, 40:191–203, 1886.

[61] I.-C. Hsin, W.-B. Young. Analysis of the isothermal compression in nanoimprint lithography assuming a power-law fluid. *International Polymer Processing*, 23:24–29, 2008.

[62] V. Sirotkin, A. Svintsov, H. Schift, S. Zaitsev. Coarse-grain method for modeling of stamp and substrate deformation in nanoimprint. *Microelectronic Engineering*, 84:868–871, 2007.

[63] S.E. Orchard. On surface levelling in viscous liquids and gels. *Applied Science Research*, 11:451–464, 1962.

[64] E. Rognin, S. Landis, L. Davoust. Viscosity measurements of thin polymer films from reflow of spatially modulated nanoimprinted patterns. *Physical Rewiew E*, 84:041805, 2011.

[65] J.-H. Kang, K.-S. Kim, K. W. Kim. Molecular dynamics study of pattern transfert in nanoimprint lithography. *Tribology Letters*, 25(2), 2007.

[66] Y. S. Woo, D.E Lee, W. I. Lee. Molecular dynamics studies on deformation of polymer resist during thermal nano imprint lithographic process. *Tribology Letters*, 36:209–222, 2009.

[67] H. Teyssèdre, P. Gilormini, G. Régnier. Limitations of simple flow models for the simulation of nanoimprint. *International Polymer Processing*, 28:72–78, 2012.

[68] Abaqus Software, version 6.9. Dassault Systèmes Simulia Corporation, Providence RI, USA, 2009.

[69] J. Gibbs. *The Collected Works*, volume 1. *Thermodynamics*. Yale University Press, 1948.

[70] T. Young. An Essay on the Cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95:65–87, 1805.

[71] D. Deganello, T.N. Croft, A.J. Williams, A.S. Lubansky, D.T. Gethin, T.C. Claypole. Numerical simulation of dynamic contact angle using a force based formulation. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 166:900–907, 2011.

[72] Y.D. Shikhmurzaev. *Capillary Flows with Forming Interfaces*. Chapman & Hall/CRC, Boca Raton FL, 2008.

[73] C. Huh, L. E. Scriven. Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid fluid contact line. *Journal of Colloid and Interface Science*, 35:85–101, 1971.

[74] L. M. Hocking. A moving interface. part 2: The removal of the force singularity by a slip flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 79:209–229, 1977.

[75] M. E. Gurtin, J. Weissmüller, F. Larché. A general theory of curved deformable interfaces in solids at equilibrium. *Philosophical Magazine A*, 78:1093–1109, 1998.

[76] S. L. Sobolev. On a theorem of functional analysis. *Matematicheskii Sbornik*, 4:39–68, 1938.

[77] G. C. Buscaglia, R. F. Ausas. Variational formulations for surface tension, capillarity and wetting. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 200:3011–3025, 2011.

[78] K. J. Ruschak. A method for incorporating free boundaries with surface tension in finite element fluid-flow simulators. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 15:639–648, 1980.

[79] L. Traversoni. Natural neighbour finite elements. In *International Conference on Hydraulic Engineering Software, Hydrosoft Proceedings*, volume 2, pages 291–297, 1994.

[80] J. Braun, M. Sambridge. A numerical method for solving partial differential equations on highly irregular evolving grids. *Nature*, 376:655–660, 1995.

[81] N. Sukumar, B. Moran, T. Belytschko. The natural element method in solid mechanics. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 43:839–887, 1998.

[82] E. Cueto, M. Doblaré, L. Gracia. Imposing essential boundary conditions in the natural element method by means of density-scaled α- shapes. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 49:519–546, 2000.

[83] D. González, E. Cueto, F. Chinesta, M. Doblaré. A natural element updated Lagrangian strategy for free-surface fluid dynamics. *Journal of Computational Physics*, 223:127–150, 2007.

[84] J. Yvonnet, D. Ryckelynck, Ph. Lorong, F. Chinesta. A new extension of the natural element method for non-convex and discontinuous problems: the constrained natural element method (C-NEM). *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 60:1451–1474, 2004.

[85] R. Ata, A. Soulaïmani, F. Chinesta. The natural volume method (NVM): Presentation and application to shallow water inviscid flows. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 59:19–45, 2009.

[86] M. Darbani, A. Ouahsine, P. Villon, H. Naceur, H. Smaoui. Meshless method for shallow water equations with free surface flow. *Applied Mathematics and Computation*, 217:5113–5124, 2011.

[87] D. Defauchy, G. Régnier, I. Amran, P. Peyre, A. Ammar, F. Chinesta. Towards a numerical simulation of direct manufacturing of thermoplastic parts by powder laser sintering. In *Computational Plasticity XI. Fundamentals and Applications, CIMNE Publications*, pages 688–699, 2011.

[88] E. Cueto, N. Sukumar, B. Calvo, M.A. Martínez, J. Cegoñino, M. Doblaré. Overview and recent advances in natural neighbour Galerkin methods. *Archives of Computational Methods in Engineering*, 10:307–384, 2003.

[89] R. Sibson. A vector identity for the Dirichlet tesselation. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 87:151–155, 1980.

[90] J.-S. Chen, C.-T. Wu, S. Yoon, Y. You. A stabilized conforming nodal integration for Galerkin mesh-free method. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 50:435–466, 2001.

[91] A. L. Illoul. *Mise en œuvre de la méthode des éléments naturels contrainte en 3d : Application à la simulation du cisaillage adiabatique*. Thèse, ENSAM, 2008.

[92] O.A. Ladyzhenskaya. *The Mathematical Theory of Viscous Incompressible Flow*. second ed., Gordon and Breach, New York, 1969.

[93] I. Babuska. The finite element method with Lagrangian multipliers. *Numerische Mathematik*, 20:179–192, 1973.

[94] F. Brezzi. On the existence, uniqueness and approximation of saddle-point problems arising from Lagrange multipliers. *Revue française d'Automatique, Informatique, Recherche Opérationnelle*, 8:129–151, 1974.

[95] C. Geuzaine, J.-F. Remacle. Gmsh: a three-dimensional finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 79:1309–1331, 2009.

[96] MATLAB Release 2012b, The MathWorks, Inc., Natick, Massachusetts, United States, 1994-2013.

[97] H. Teyssèdre, P. Gilormini. Extension of the natural element method to surface tension and wettability for the simulation of polymer fows at the micro and nano scales. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 200:9–16, 2013.

[98] P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2002.

[99] S.E. Orchard. The flow of paint coatings: a hydrodynamic analysis. *Progress in Organic Coatings*, 23:341–350, 1994.

[100] J. Jäckle. The spectrum of surface waves on viscoelastic liquids of arbitrary depth. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10:7121–7131, 1998.

[101] H. Kim, A. Rühm, L. B. Lurio, J. K. Basu, J. Lal, D. Lumma, S. K. Sinha Surface dynamics of polymer films. *Physical Review Letter*, 90:068302–1–4, 2003.

[102] T. Leveder, S. Landis, N. Chaix, L. Davoust. Thin polymer films viscosity measurements from nanopatterning method. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 28:1251–1258, 2010.

[103] J. Teisseire, A. Revaux, M. Foresti, E. Barthel. Confinement and flow dynamics in thin polymer films for nanoimprint lithography. *Applied Physics Letters*, 98:013106, 2011.

[104] D. Degani, C. Gutfinger. A numerical solution of the leveling problem. *Computers and Fluids*, 4:149–155, 1976.

[105] H. S. Kheshgi, L. E. Scriven. The evolution of disturbances in horizontal films. *Chemical Engineering Science*, 43:793–801, 1988.

[106] R. Keunings et D.W. Bousfield. Analysis of surface tension driven leveling in viscoelastic films. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 22:219–233, 1987.

[107] M. L. Henle et A. J. Levine. Capillary wave dynamics on supported viscoelastic films: single and double layers. *Physical Review E*, 75:021604– 1–14, 2007.

[108] P. Gilormini, H. Teyssèdre. On using the leveling of the free surface of a Newtonian fluid to measure viscosity and Navier slip length. *Proceedings of the Royal Society A*, 469, 20130457 (2013).

[109] Y. Hirai, Y. Onishi, T. Tanabe, M. Shibata, T. Iwasaki, Y. Iriye. Pressure and resist thickness dependency of resist time evolutions profiles in nanoimprint lithography. *Microelectronic Engineering*, 85:842–845, 2008.

[110] J.-S. Montana . Nanoimpression de motifs axisymétriques sur film polymère mince pour la réalisation de lentilles à l'échelle nanométrique. Rapport de master MAGIS, Arts et Métiers ParisTech, 2013.

[111] H. Ottevaere, R. Cox, H. P. Herzig, T. Miyashita, K. Naessens, M. Taghizadeh, R. Völkel, H. J. Woo, H. Thienpont. Comparing glass and plastic refractive microlenses fabricated with different technologies. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 8:407–429, 2006.

[112] R. Voelkel, J. Duparre, Fr. Wippermann, P. Dannberg, A. Bräuer, R. Zoberbier, M. Gabriel, M. Hornung, S. Hansen, R. Suess. Technology trends of microlens imprint lithography and wafer level cameras (WLC). In *Proceedings Conference on Micro-Optics*, Brussels, Belgium, September 2008.

[113] H. D. Rowland, A. C. Sun, P. R. Schunk, W. P. King. Impact of polymer film thickness and cavity size on polymer flow during embossing: toward process design rules for nanoimprint lithography. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15:2414–2425, 2005.

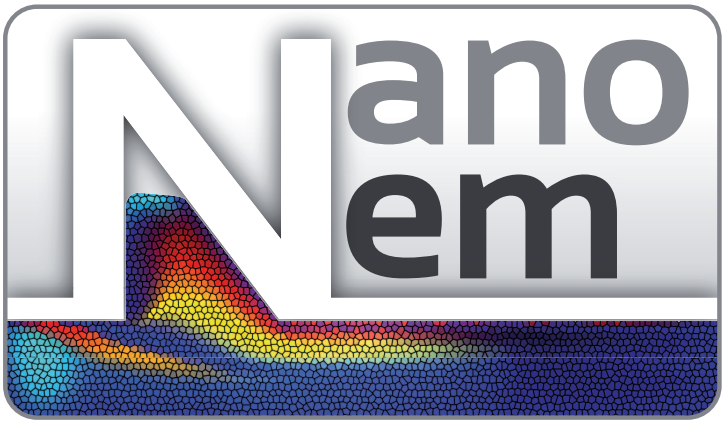
[114] R. L. Hoffman. A study of the advancing interface. I. Interface shape in liquid-gas systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 50:228–241, 1975.

[115] A. E. H. Love. On the small free vibrations and deformations of elastic shells. *Philosophical Transactions of the Royal Society (London)*, 21:98–105, 2002.

[116] R. A. Bialecki, A. J. Kassab, A. Fic. Proper orthogonal decomposition and modal analysis for acceleration of transient FEM thermal analysis. *International Journal for Numerical Methods in Engineering* , 62: 774-797, 2005.

Annexe A

Manuel d'utilisation de NanoNem pour la résolution d'un problème plan de Stokes (2D plan ou axisymétrique)



A.1 Introduction

Le code Matlab a été utilisé pour réaliser un algorithme de résolution d'un problème de Stokes, NanoNem, pour des écoulements plans ou axisymétriques, prenant en compte les effets de tension superficielle, de mouillage et le glissement de Navier. Il permet également de prendre en compte les effets de rhéofluidification avec une loi de Carreau-Yasuda. Ce code utilise la méthode des éléments naturels contraints (C-NEM) et permet d'étudier l'écoulement d'un fluide visqueux en contact avec un ou plusieurs solides pouvant se translater et considérés comme des solides indéformables.

Ce guide explique comment installer le code, construire les fichiers utiles à la simulation, lancer la simulation et extraire les résultats. Il est accompagné d'exemples prêts à l'emploi situés dans le répertoire :

..\NanoNem\Manuel_NanoNem\fichiers_simu\

L'installation est présentée dans la première partie. Pour illustrer ce guide, deux exemples simples d'un demi-cylindre et d'une demi-shpère posés sur un solide sont proposés, et feront l'objet de la deuxième partie. Le logiciel permettant de créer une géométrie et de générer le maillage associé sera présenté dans la troisième partie. La quatrième partie expliquera comment créer le fichier interprétation `exemple.cnm` qui servira à mettre en œuvre notre simulation. La dernière partie présentera les résultats de la simulation pour notre exemple et les possibilités de post-traitement. Une conclusion terminera ce guide.

A.2 Installation de NanoNem

A.2.1 Le compilateur C++

Pour installer NanoNem, vous devez disposer du dossier NanoNem, avoir installé Matlab et disposer d'un compilateur C++. Sous les systèmes UNIX le compilateur est normalement déjà intégré. Sous Windows, pour les machines en 32bits, on recommande d'installer Visual Studio C++ 2005. Pour les système en 64bits, l'installation peut être un peu compliquée. Voici un lien qui vous permettra d'installer le compilateur sur ce type de machine : *www.mathworks.fr/support/solutions/en/data/1-6IJJ3L/index.html?solution=1-6IJJ3L*.

Pour vérifier si un compilateur est installé, ouvrir Matlab et exécuter ensuite la commande :

```
mex -setup
```

Matlab vous propose alors les différents compilateur installés, en choisir un et Répondre "yes". Le compilateur Gcc suffit sur les systèmes UNIX. Le compilateur Lcc pré-installé sous Windows ne fonctionne pas systématiquement. En cas d'erreur, installer un des compilateurs proposés ci-dessus.

Une fois le compilateur sélectionné il reste à compiler les fonctions comme expliqué dans la partie suivante.

A.2.2 Compilation des routines C-NEM

La compilation permet d'obtenir les routines qui serviront à calculer les fonctions de forme de la C-NEM, routines qui dépendent de la machine de calcul. On recommande d'effectuer la compilation sur chaque nouvelle machine.

Pour lancer la compilation, se placer dans le répertoire de travail NanoNem et lancer :

```
Install_NanoNem.m
```

La compilation ne devrait durer que quelques secondes. Cette fonction permet d'exécuter simultanément la fonction :

```
..\NanoNem\Comp_cnem\cnem\matlab\libbuild\make_cnem2d.m
```

pour créer la routine `cnem2d.mex***` où `***` est une extension qui dépend du système d'exploitation (maci64 pour Mac OS X 64bits, w64 pour Windows 64bits, etc...), et la fonction :

```
..\Comp_cnem\scr_hd\make_func_hd.m
```

qui crée les routines `B_extractfront.mex***` et `F_integration_frontiere.mex***`. On retrouve ces trois fonctions dans le dossier

```
..\NanoNem\Routines_Lounes
```

En cas d'échec, sélectionner un autre compilateur. Si aucun compilateur ne fonctionne contacter *hubert.teyssedre@silsef.com*.

A.3 Problème de référence

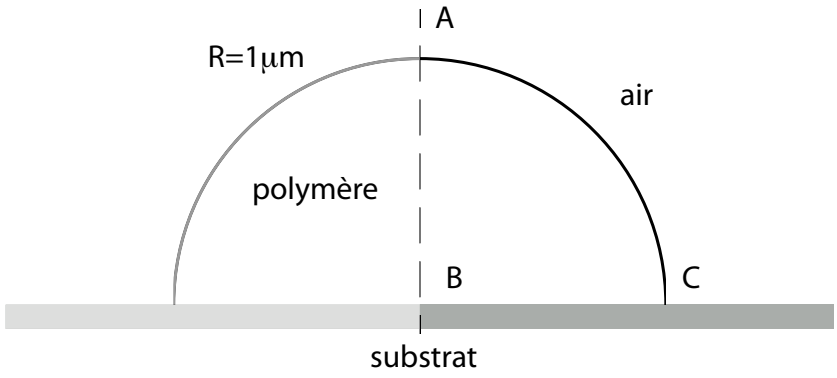


FIGURE A.1 – Quart de disque de polymère posé sur un substrat - géométrie de référence.

Les commandes présentées dans ce manuel sont illustrées par deux exemples qui utilisent une seule et même géométrie, qui représente dans un cas un demi-cylindre (cas plan) et dans l'autre cas une demi-sphère (cas axisymétrique) de polymère, posé(e) sur un substrat. Les symétries respectives nous permettent de n'étudier qu'une demi-section des géométries, qui se résume à un quart de cercle dans les deux cas, un solide (qui sera le substrat sur lequel va glisser le matériau) et un axe de symétrie (symétrie plane ou axiale selon le cas), comme présenté sur la figure A.1. Pour la demi-sphère, l'axe (AB) est l'axe de symétrie de révolution. Le problème est le suivant : l'angle de mouillage est tel que la géométrie n'est initialement pas en équilibre, et celle-ci va évoluer au cours du temps pour atteindre un angle d'équilibre au niveau du point triple C (air-polymère-solide), avec des temps différents dans chaque cas.

La solution analytique temporelle de ces problèmes n'est pas connue, mais les configurations initiales et finales le sont. Étant donné un volume initial, un angle de contact statique θ_S et une énergie de surface γ, il est possible de déterminer analytiquement la configuration à l'équilibre. En effet, pour un angle de mouillage donné, la position à l'équilibre est celle de la figure A.2, pour laquelle on peut calculer la hauteur H atteinte par la goutte, la distance D du point triple à l'axe et la pression p_{eq} à l'intérieur du matériau. Cette configuration d'équilibre est indépendante du comportement du polymère et des conditions de glissement sur le substrat, mais dépend du cas considéré, et les formules sont présentées ci-dessous. Dans les deux cas, on exploite la conservation de volume, des relations géométriques et l'équation de Laplace qui donne la pression à l'intérieur du polymère :

$$p_{eq} = \kappa.\gamma$$

où κ est la courbure totale de la surface libre.

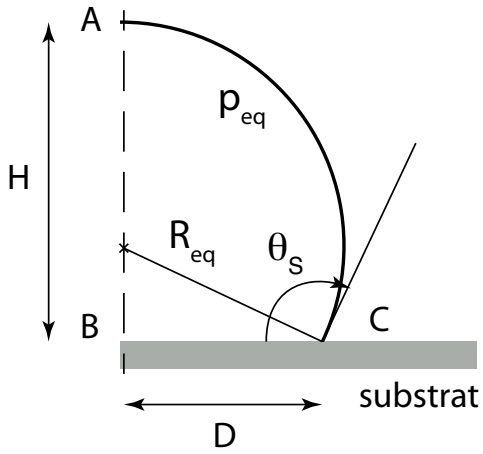


FIGURE A.2 – Demi-section de polymère posé sur un substrat - géométrie à l'équilibre.

L'application numérique se fera avec un rayon initial de 1 μm, une tension de surface $\gamma = 40$ mJ/m^2 et un angle statique $\theta = 135^\circ$ pour l'angle de mouillage. Le disque ayant un angle de contact initial de 90°, on devrait voir la géométrie évoluer jusque la position d'équilibre avec un angle de 135°. Le point A étant sur un axe de symétrie, l'angle y reste contant et égal à 90°. Les applications numériques seront comparées avec les résultats de la simulation que nous allons mettre en place dans la partie suivante.

A.3.1 Solution à l'équilibre dans le cas plan

Dans le cas plan la conservation de volume peut s'exprimer par la conservation de surface, et l'on a :

$$S_0 = \frac{\pi}{4}R^2 \text{ (initial)}, \quad S_{eq} = R_{eq}^2\frac{\theta_S}{2} - D.R_{eq}.\frac{\cos\theta_S}{2} \text{ (équilibre)}$$

avec $S_0 = S_{eq}$, ce qui nous permet d'en déduire :

$$R_{eq} = R.\sqrt{\frac{\pi}{2.(\theta_S - \sin\theta_S\cos\theta_S)}} \tag{A.1}$$

On déduit les autres grandeurs des relations géométriques suivantes :

$$H = R_{eq}.(1 - \cos\theta_S) \tag{A.2}$$
$$D = R_{eq}.\sin\theta_S \tag{A.3}$$

Enfin, la courbure totale vaut $1/R_{eq}$ dans le plan, ce qui donne pour la pression :

$$p_{eq} = \frac{\gamma}{R_{eq}} \tag{A.4}$$

L'application numérique donne :

$$R_{eq} = 0,7416\ \mu\text{m} \qquad H = 1,266\ \mu\text{m} \qquad D = 0,5244\ \mu\text{m} \qquad p_{eq} = 5,394 \times 10^{-2}\ \text{MPa}$$

A.3.2 Solution à l'équilibre dans le cas axisymétrique

Dans le cas axisymétrique, le volume initial de la demi-sphère vaut $V_0 = \frac{2}{3}\pi R^3$. Le volume à l'équilibre est lui donné par la formule :

$$V_{eq} = \frac{4}{3}\pi R_{eq}^3 \sin^2\left(\frac{\theta_S}{2}\right) + \frac{1}{3}\pi D^2 (H - R_{eq})$$

On peut en déduire l'expression du rayon à l'équilibre :

$$R_{eq} = \frac{R}{\sqrt[3]{2(2 + \cos\theta_S)\sin^4\left(\frac{\theta_S}{2}\right)}} \tag{A.5}$$

Les expressions de H et D sont inchangées mais la courbure totale vaut maintenant $\kappa = 2/R_{eq}$. L'application numérique donne alors :

$$R_{eq} = 0,81\ \mu\text{m} \qquad H = 1,382\ \mu\text{m} \qquad D = 0,573\ \mu\text{m} \qquad p_{eq} = 9,88 \times 10^{-2}\ \text{MPa}$$

A.4 Création des fichiers pour la simulation

Une simulation est exécutée à partir de deux fichiers minimum, un qui contient le maillage et l'autre les données d'interprétation. Dans notre cas le fichier contenant le maillage est généré à partir du logiciel GMSH [1] en créant d'abord une géométrie parfaite, puis en maillant cette géométrie. Le ficher interprétation est fait à partir d'un fichier texte vierge. Un dernier fichier peut être ajouté et contenir les données de température en fonction du temps. Cette partie présente la construction de ces fichiers.

1. C. Geuzaine, J.-F. Remacle, Gmsh: a three-dimensional finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities, Int. J. Numer. Meth. Engng 79 (2009) 1309-1331.

A.4.1 Créer sa géométrie avec GMSH

Pour générer une géométrie on utilise le logiciel libre GMSH. Ce logiciel permet de créer assez facilement des surfaces (géométries planes même de formes complexes), de les mailler et de créer des ensembles de nœuds. La création de la géométrie peut se faire à partir de l'interface graphique, en cliquant sur le module "Geometry" dans l'arborescence, ou en définissant à la main les différentes entités de notre géométrie dans le fichier `exemple.geo` (à ouvrir à l'aide d'un éditeur de texte). La première méthode a l'avantage d'être interactive et efficace pour des géométries simples, mais trouve vite ses limites dès lors que l'on a des nœuds de deux géométries qui se superposent (dans le cas d'un solide initialement en contact avec le polymère par exemple). La deuxième méthode sera donc celle présentée dans ce guide. Dans une première partie sont présentées les différentes commandes permettant de réaliser les éléments géométriques. Puis on énumère les règles de base qui permettent d'avoir une géométrie compatible avec le programme, la prise en compte de la tension de surface et du mouillage nécessitant d'orienter correctement les différents éléments. Dans un troisième temps la fonction de vérification du maillage est présentée.

A.4.1.1 Les entités géométriques

Un certain nombre de géométries élémentaires sont proposées par GMSH, voici quelques unes d'entre elles et le code associé.

- Point(k) = {x, y, z, d} permet de créer un nœud d'indice "k", et de coordonnées (x,y,z). Le paramètre "d" est le paramètre de maille qui servira lors du maillage et désigne la taille visée des éléments autour de ce point (ou nœud associé),
- Line(k) = {i, j} permet de créer un segment d'indice "k" entre les points "i" et "j",
- Circle(k) = {i, m, j} permet de créer un arc de cercle d'indice "k" et de centre "m" entre les nœuds "i" et "j",
- Spline(k) = {i, j, l, m} permet de créer une courbe spline d'indice "k" passant par les points d'indice "i", "j", "l" et "m",
- Line Loop(k) = {i, j, l, m} permet de créer un contour fermé à partir des courbes "i", "j", "l" et "m",
- Plane Surface(k) = {i} permet de créer la surface d'indice "k" à partir du contour d'indice "i".

D'autres fonctions sont disponibles permettant entre autre de faire des translations, rotations, symétries mais ne seront pas présentées ici. Toutes ces fonctions sont à mettre à la suite les unes des autres dans le fichier `exemple.geo`. Il est possible de faire des géométries paramétrées en utilisant les opérations usuelles (addition, multiplication), des fonctions usuelles (Cos, Sin) ou encore des boucles. Les paramètres de la géométrie s'ils existent sont à entrer au tout début du fichier `exemple.geo` sous la forme :

param = "valeur";

La documentation en ligne présente toutes ces fonctionnalités. À la fin de chaque instruction il faut mettre un point virgule (";"). Dans notre cas nous aurons besoin de créer deux géométries : une pour le polymère et une pour le solide. Pour le polymère il faudra créer successivement :

- trois points pour les sommets A, B et C du polymère,
- deux segments et un arc de cercle,

– un contour fermé
– une surface.

Pour le solide (uniquement sa frontière), il faudra créer successivement :

– deux points pour délimiter le substrat,
– un segment pour relier les deux points et matérialiser la frontière du solide.

Pour les axes de symétrie, aucune géométrie n'a besoin d'être créée. L'orientation des frontières des objets étant importante, on veillera à appliquer les règles présentées dans la partie suivante lors de la création des géométries.

A.4.1.2 Les règles de base

Deux règles sont à appliquer pour la réalisation de la géométrie, elles concernent l'orientation du contour et sa continuité. Ces règles sont les suivantes :

orientation : on choisit comme convention d'orientation des contours la convention trigonométrique, pour le fluide comme pour les solides, *i.e*, quand on est à l'intérieur d'un objet on parcourt sa frontière dans le sens trigonométrique. Pour que le logiciel maille le contour dans le sens trigonométrique, il suffit de joindre les points (ou créer des lignes entre points) du contour dans le sens trigonométrique.

continuité : on doit créer les portions de frontière dans la continuité du contour. Par exemple il ne faudra pas créer un segment, le précédent puis son suivant. Même orienté individuellement dans le sens trigonométrique, ce schéma ne permettra pas au code de retrouver la frontière.

Par exemple, pour notre quart de disque de polymère, on pourra créer le contour en créant successivement les lignes [A,B], puis [B,C], puis [C,A]. Cette étape est importante car le code va appeler une liste d'éléments créés sur la frontière par GMSH, puis les nœuds associés à ces éléments pour retrouver la frontière.

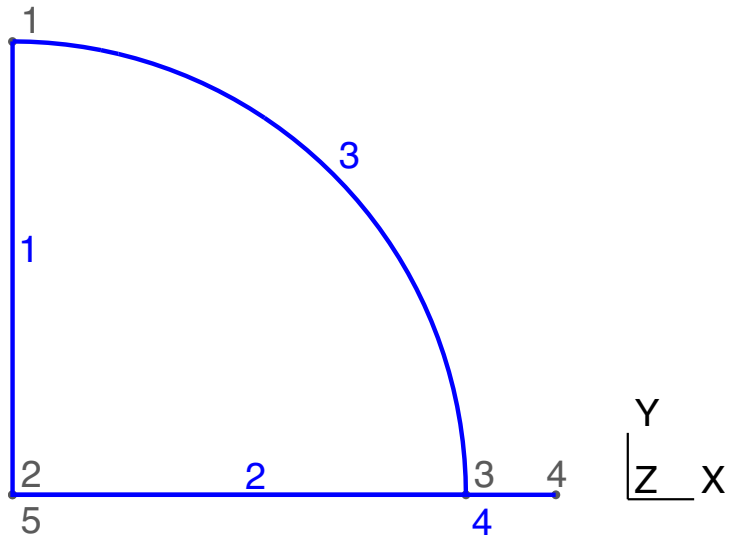


FIGURE A.3 – Géométrie obtenue sous GMSH pour notre quart de cylindre.

Ces nœuds seront correctement rangés si l'on applique les règles précédentes. L'arc [C,A] est amené à être une surface libre, donc le point C ne peut pas être le point d'ancrage de notre contour. On choisira dans notre cas le point A comme point de départ, point 1, puis on créera le point 2 à l'emplacement de B, puis le point 3 à l'emplacement de C. On crée ensuite les deux segments 1 et 2 pour [A,B] et [B,C], puis un cercle 3 de centre le point 2 (B) pour l'arc (C,A). On crée enfin le contour fermé 1 avec les lignes 1, 2 et 3 et la surface 1 avec le contour fermé 1. Nous verrons dans la suite qu'il est possible de choisir un facteur d'échelle pour la simulation. On choisit ici le micromètre ce qui donne {0,1,0} comme coordonnées pour le point A. On prendra cl1=0.05 comme longueur des éléments autour des points 1 et 2, et cl2=0.015 autour du point triple. Pour le solide, on parcourt sa frontière de droite à gauche en application de la règle sur l'orientation. On supposera qu'il est de longueur 1.2 μm matérialisé par deux points 4 et 5 reliés par un segment 4 avec cl3 = 1.2 comme paramètre de maille. Il faut donc ouvrir un fichier texte vierge, l'enregistrer sous `exemple.geo` et y entrer :

```
cl1 = 0.05;
cl2 = 0.015;
cl3 = 1.2;
Point(1) = {0, 1, 0, cl1};
Point(2) = {0, 0, 0, cl1};
Point(3) = {1, 0, 0, cl2};
Point(4) = {cl3, 0, 0, cl3};
Point(5) = {0, 0, 0, cl3};
Line(1) = {1, 2};
Line(2) = {2, 3};
Circle(3) = {3, 2, 1};
Line(4) = {4, 5};
Line Loop(1) = {1, 2, 3};
Plane Surface(1) = {1};
```

Les deux dernières lignes permettent de définir le contour fermé et la surface construite sur ce contour. En ouvrant le fichier avec GMSH la géométrie doit apparaître. Pour modifier la géométrie, cliquer sur "edit", et il est alors possible d'éditer le fichier `exemple.geo`. Une fois les modifications faites, enregistrer, cliquer sur "reload" et la nouvelle géométrie s'affiche. Pour faire apparaître les numéros des nœuds et lignes, aller dans "Tools/option/Geometry" et sélectionner les cases correspondantes. La figure obtenue est celle de la figure A.3. Si l'on souhaite imposer `n` éléments le long d'une ligne "i" avec une progression `r`, on pourra rajouter la commande suivante à la suite des éléments géométriques :

```
Transfinite Line{i} = n Using Progression r
```

A.4.1.3 Les groupes de nœuds

Avant de mailler la géométrie il faut créer des groupes de nœuds. Ce sont ces groupes que nous allons utiliser pour définir le matériau, les axes de symétrie, les solides etc. On utilise alors les commandes :

– Physical Line(k) = {i,j}, qui crée un groupe physique "k" avec les nœuds des lignes "i" et "j",

– Physical Surface(k) = {i}, qui crée un groupe physique “k” avec les nœuds de la surface “i”.

Par défaut on crée des groupes de nœuds en fonction des conditions aux limites pour chaque objet pris de façon indépendante. Par exemple si l'on considère le polymère seul, les lignes 2 et 3 sont des surfaces libres (condition aux limites en effort). Comme elles se touchent, c'est une seule surface libre. Elles seront donc rangées dans le même groupe physique. La ligne 1 est un axe de symétrie (condition aux limites en vitesse/déplacement), elle sera donc rangée toute seule dans un groupe physique.
On crée en plus un groupe physique pour le matériau lui même (surfacique). Pour les solides, on crée un groupe de nœuds par solide (1 condition cinématique par solide). C'est le code qui détectera les noeuds qui sont en contact avec les solides, et il n'est donc pas nécessaire de faire un groupe pour un ensemble de nœuds qui seraient simplement “initialement au contact avec un solide”. Ainsi pour notre exemple, on devra rajouter les lignes suivantes dans le fichier `exemple.geo` :

```
Physical Line(1) = {1};
Physical Line(2) = {2, 3};
Physical Line(3) = {4};
Physical Surface(4) = {1};
```

De cette façon les nœuds de l'axe sont rangés dans le groupe 1, ceux de la surface libre dans dans le groupe 2, le substrat dans le groupe 3 et le matériau dans le groupe 4. Une fois que cette opération est finie, il faut actualiser la géométrie qui est prête à être maillée.

A.4.1.4 Maillage

Pour mailler la géométrie il suffit d'ouvrir le fichier `exemple.geo`, d'aller dans le module “Mesh” de GMSH et de cliquer sur “2D”. Si on doit actualiser le maillage pour changer les paramètres de maille par exemples, une fois que le maillage est acceptable, il faut fermer GMSH, réouvrir le fichier et créer le maillage, sinon les numéros des nœuds seront incrémentés à chaque actualisation et NanoNem ne peut pas retrouver les connexions. On ne détaille pas ici comment améliorer le maillage et régler les paramètres de maille, voire le nombre d'éléments le long d'un bord. La seule règle que l'on recommande, mais qui n'est pas obligatoire, c'est de choisir le paramètre de maille le plus grand possible pour les solides (typiquement égal à la plus grande dimension du solide considéré) pour n'avoir qu'un seul élément sur les portions rectilignes. Si le code trouve plusieurs nœuds alignés sur un solide l'alerte suivante est simplement renvoyée dans le fichier log :

```
------------------------- !!!!!!! -------------------------
 Plusieurs noeuds appartiennent à une même section de solide
------------------------- !!!!!!! -------------------------
```

De plus, la frontière du solide ne doit pas avoir d'angle supérieur ou égal à 90°, il faut nécessairement rajouter un congé ou un chanfrein si c'est le cas.

Une fois le maillage généré, il faut cliquer sur “save” pour l'enregistrer. Le fichier maillage `exemple.msh` est alors créé au même endroit que le fichier géométrie. On procède ensuite à la vérification du maillage en utilisant la fonction *“Read_geometry”* dans Matlab. Se placer dans le répertoire principal de NanoNem et exécuter cette fonction. Il faut alors lui donner le chemin du

fichier `exemple.msh`. Il affiche alors les différents groupes de nœuds, ainsi que les numéros des groupes. La figure A.4 est le résultat obtenu. On retrouve nos deux ensembles sur la frontière en rouge et bleu ciel, le solide en vert et l'intérieur du domaine en jaune. Sur cette figure sont représentées les tangentes de chaque élément de la frontière et des solides. Les tangentes sont représentées sur le premier nœud de l'élément en le parcourant dans le sens trigonométrique. On vérifie alors sur cette figure que la géométrie est bien construite avec toutes les tangentes dans le bon sens et au bon nœud.

Il reste maintenant à créer le fichier interprétation `exemple.cnm` qui servira d'intermédiaire entre le maillage et le code.

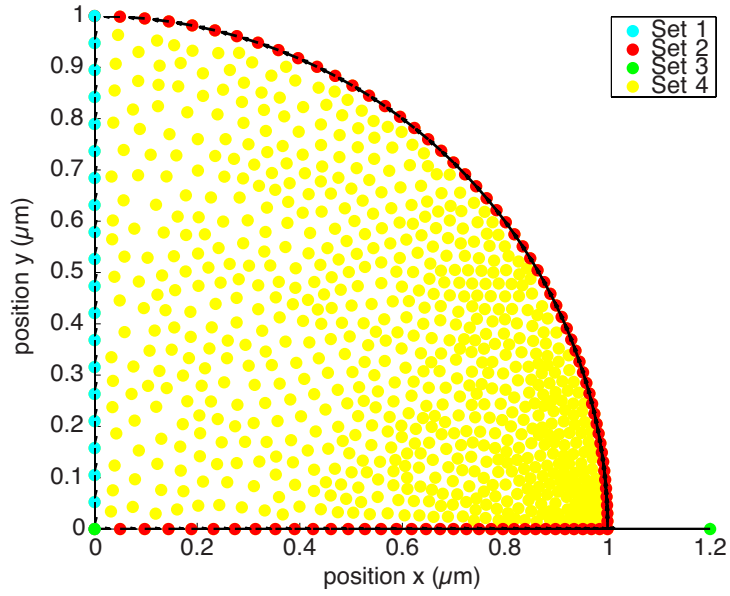


FIGURE A.4 – Maillage obtenu pour notre quart de cylindre avec les groupes de nœuds.

A.4.2 Créer le fichier `.cnm` pour la simulation

Le fichier `.cnm` contient toutes les conditions cinématiques, le type d'objet associé aux groupes définis précédemment, les propriétés du matériau, et les conditions de simulation. Il se divise en quatre parties, pour les conditions aux limites en vitesse, les conditions en effort, les propriétés du matériau et les paramètres de la simulation. Chaque instruction est définie sur une nouvelle ligne qui doit commencer par le symbole étoile '*'. Toutes les grandeurs sont en unité SI sauf les vitesses et paramètres de glissement qui seront multipliés par le facteur d'échelle de simulation défini dans la partie A.4.2.3.

A.4.2.1 Conditions aux limites

Les conditions aux limites se situent entre deux lignes qui sont :

**CL_CINEMATIQUE	**CL_EFFORT
**END_CL_CINEMATIQUE	**END_CL_EFFORT

Entre ces deux lignes on définit les propriétés d'un groupe et les conditions aux limites associées. Toutes les options à affecter à un groupe sont entrées sur une seule ligne, chacune séparée par une virgule. Pour les conditions cinématiques, une ligne contient nécessairement les options suivantes :

*set=“groupe”, type=“type”

où “groupe” est le numéro du groupe définit dans GMSH, et “type” une des trois valeurs suivantes :

axe : le groupe considéré appartient à l'axe de symétrie de révolution, uniquement dans un cas axisymétrique,

sym : le groupe considéré appartient à un axe de symétrie qui n'est pas un axe de révolution,

solide : le groupe considéré est un solide rigide.

On précise ensuite la valeur des vitesses suivant les directions “u” et/ou “v” pour le groupe de nœuds en ajoutant les options suivantes :

u=“valeur”, v=“valeur”

ou la valeur de l'effort résultant sur cet ensemble de nœuds dans les directions “x” et/ou “y” :

Fx=“valeur”, Fy=“valeur”

Si un effort résultant est imposé dans une direction, alors les vitesses des nœuds dans cette direction sont liées par une relation de type solide rigide en translation (vitesses toutes égales). La valeur renseignée pour l'effort s'exprime **dans les unités du système international**, n'est pas corrigée par le facteur d'échelle comme le sont les vitesses imposées et les longueurs de glissement, et elle dépend du cas considéré :

cas plan : la force s'exprime en N/m. Par exemple pour une pression moyenne p_m appliquée sur une ligne de longueur L la force vaut $F = p_m.L$ avec p_m exprimée en Pa et L en mètres.

cas axisymétrique : la force s'exprime en N/rad. Par exemple pour une pression moyenne p_m appliquée sur une ligne perpendiculaire à l'axe de révolution et située entre R_i et R_e, on a $F = p_m.(R_e^2 - R_i^2)/2$, avec p_m exprimée en Pa et les rayons en mètres.

Pour ne pas imposer de vitesse dans l'une des deux directions (exemple d'un axe de symétrie), il suffit d'omettre l'option associée à cette direction. Pour le cas d'un solide, si rien n'est précisé (ni vitesse ni effort résultant), par défaut le problème est résolu avec un effort résultant nul.

Pour un solide, on doit compléter l'instruction avec les options suivantes :

set_test=“groupe”, Theta=“valeur”, b ou beta_bar=“valeur”

où “set_test” est le groupe susceptible de rentrer en contact avec le solide, “Theta” l'angle de contact à l'équilibre entre le solide et le polymère, et “b” ou “beta_bar” le paramètre du glissement de Navier. Ce paramètre de glissement a la dimension d'une longueur et s'exprime en unité métrique dans l'échelle définie par les paramètres de simulation (cf paragraphe A.4.2.3) et non pas dans le système international. “b” permet d'imposer une longueur de glissement constante indépendamment de la viscosité, alors que “beta_bar” permet d'avoir un coefficient d'adhérence (défini par la longueur de glissement divisée la viscosité) constant. Ces deux cas

ne sont équivalents que si la viscosité reste constante. On pourra également définir un contact collant en imposant :

b=0

Dans notre exemple, nous avons un axe de symétrie à définir sur le groupe 1, avec une vitesse nulle suivant x, soit la commande :

```
*set=1,type=sym,u=0
```

et un solide sur le groupe 3, qui va interagir avec le groupe 2, pour un angle de mouillage statique de 135°, et de vitesse nulle dans les deux directions. La longueur de glissement sera considérée comme constante et égale à 1 μm. Cela correspond alors à la commande :

```
*set=3,type=solide,set_test=2,Theta=135,b=1,u=0,v=0
```

Sur les surfaces libres, il est seulement possible d'imposer une pression constante uniforme normale à la surface, définie positive suivant la normale entrante au domaine. L'instruction permettant d'imposer la pression est la suivante :

*set="groupe", p="valeur"

Dans notre exemple la pression extérieure est nulle, et on a donc :

```
*set=2,p=0
```

A.4.2.2 Propriétés matériau

Un seul matériau peut être pris en compte. On a la possibilité de définir un comportement newtonien, ou bien d'utiliser une loi de Carreau-Yasuda pour un comportement rhéofluidifiant. Le cas le plus simple est le cas newtonien incompressible. Pour le définir il faut préciser :

- le groupe auquel il est rattaché, *set="valeur",
- sa viscosité η_0, *Eta="valeur",
- son énergie de surface γ, *Gamma="valeur".

Il est également possible de définir la viscosité en fonction de la température avec les coefficients de la loi WLF telle que :

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta_0} = a(T) = c_1 . \frac{T - T_{ref}}{T - T_\infty}$$

Il faut alors en préciser les coefficients avec les instructions suivantes :

*C1="valeur"
*T="valeur"
*Tref="valeur"
*Tinf="valeur"

Si la température de T n'est pas précisée, alors la viscosité est prise égale à η_0. Pour utiliser une loi de Carreau-Yasuda définie par :

$$\eta(\dot{\gamma}_{eq}) = \eta_0 a(T) \left[1 + (\dot{\gamma}_{eq}/b)^a\right]^{\frac{n-1}{a}}$$

on doit rajouter les paramètres a, b, n avec les instructions suivantes :

*a="valeur"
*b="valeur"
*n="valeur"

qui sont aussi compatibles avec la loi WLF, avec a et n constants, et $b(T)$ suivant une loi en $1/a(T)$. Il est également possible d'introduire un facteur de compressibilité λ tel que l'on ait :

$$\lambda.\eta.\mathrm{div}(\mathbf{v}) + p = 0$$

Il suffit de rajouter *Lambda="valeur" aux instructions. Cette ligne est optionnelle et si elle n'est pas renseignée le problème est supposé incompressible et résolu avec une formulation mixte ($\lambda \approx 10^3 - 10^4$ correspond à un comportement quasi-incompressible).

Enfin, la gravité peut être prise en compte en précisant la masse volumique ρ_0 du matériau. Les forces de gravité sont alors dirigées suivant la verticale descendante. On rajoute

*Rho="valeur"

parmi les instructions pour activer la gravité.

Toutes ces instructions doivent être écrites sur des lignes successives entre les deux lignes d'ouverture "**MATERIAU" et de fermeture " **END_MATERIAU" des données matériau. Pour nos demi-cylindre et demi-sphère, le comportement est newtonien, le groupe concerné est le groupe 4, avec une viscosité de 10^4 Pa.s, et une énergie de surface de 40 mJ/m^2, soit :

```
**MATERIAU
*set=4
*Eta=1e4
*Gamma=0.04
**END_MATERIAU
```

A.4.2.3 Paramètres de simulation

Les paramètres de simulation correspondent au critère d'arrêt de la simulation, à l'échelle métrique du système, au nombre de sauvegardes intermédiaires à réaliser, au type de problème traité et au facteur multiplicatif de l'incrément de temps. On peut définir trois types de critères d'arrêt de la simulation à l'aide de l'instruction *Cond="critère", avec "critère" prenant les valeurs suivantes :

- time="valeur" pour simuler une étape d'une durée de "valeur" secondes,
- xlim"k"="valeur", avec "k" un entier, pour arrêter la simulation lorsque le nœud "k" aura atteint l'abscisse "valeur",
- ylim"k"="valeur", avec "k" un entier, pour arrêter la simulation lorsque le nœud "k" aura atteint l'ordonnée "valeur".

Pour simuler un incrément unique il suffira de mettre time=0, ou renseigner les coordonnées initiales du nœud "k" avec ylimk ou xlimk. Le choix de l'échelle métrique nous permet d'utiliser le même maillage pour simuler un même scénario à plusieurs échelles. Ainsi, avec la commande

*Echelle="valeur"

toutes les valeurs renseignées dans le fichier `.cnm` pour les positions, longueurs et vitesses seront multipliées par le coefficient "valeur" avant le début de la simulation. Les sauvegardes sont effectuées avec l'instruction

*Save="valeur"

de façon régulière en fonction du critère d'arrêt, à intervalle de temps fixe ou déplacement fixe. Si "valeur" est strictement supérieur à 1, NanoNem sauvegarde "valeur" étapes dont les configurations finale et initiale, sinon seule la configuration finale est sauvegardée.

Par défaut NanoNem simule des écoulements plans. Pour simuler un écoulement axisymétrique on rajoute l'instruction

*Axisym=x ou y

pour définir l'axe $(O, \vec{x})$ ou $(O, \vec{y})$ comme axe de révolution. Si des nœuds appartiennent à cet axe, se référer à la partie A.4.2.1. Dans le cas axisymétrique, si des points sont sur l'axe de révolution il faut le préciser en suivant la procédure de la partie A.4.2.1 de la page 158. En axisymétrique la définition des axes de symétrie est aussi possible.

L'incrément de temps est calculé automatiquement à chaque incrément de façon à limiter la rotation des éléments sur la surface libre, ou le glissement des nœuds sur les solides. Il est possible de modifier cet incrément de temps par un facteur multiplicatif avec l'instruction :

*Timescale="valeur"

Une valeur supérieure à 1 permet d'accélérer la simulation avec le risque de voir des oscillations se produire sur la surface libre. Dans certains cas la valeur par défaut peut ne pas suffire à limiter ces oscillations et il faudra donc utiliser cette option avec une valeur inférieure à 1 jusqu'à stabiliser les champs de vitesse et de pression. Aucune règle absolue n'est établie pour régler ce paramètre.

Ces paramètres doivent être renseignés entre les commandes d'ouverture "**PARAM_SIMULATION" et de fermeture "**END_PARAM_SIMULATION" des données de simulation. Dans notre exemple, le temps de simulation est fixé à 4 secondes, à l'échelle du micromètre, avec 2000 sauvegardes, soit les commandes :

```
**PARAM_SIMULATION
*Cond=time=4
*Echelle=1e-6
*Save=2000
**END_PARAM_SIMULATION
```

Dans cet exemple on prend volontairement une valeur importante de sauvegardes pour enregistrer des valeurs aux temps courts.

A.4.2.4 Multi-étapes

NanoNem peut simuler plusieurs étapes successives, avec un changement de conditions aux limites entre chaque étape (vitesses, effort résultant, pression). Pour cela on renseigne des séquences de conditions pour chaque ensemble et chaque direction. Une séquence est définie entre des crochets et les conditions sont séparées par des points-virgules. Le nombre de conditions définit le nombre d'étapes. Une condition reprend le même format que dans les parties

précédentes pour les vitesses, efforts résultants et pression. Ainsi pour simuler deux étapes avec vitesse imposée puis effort résultant imposé sur x et vitesse imposée sur y, on aura pour les conditions cinématiques :

{u="valeur";Fx="valeur"}, {v="valeur";v="valeur"}

et les conditions statiques :

{p="valeur";p="valeur"}

Le multi-étapes est activé si au moins une séquence est détectée. Dans ce cas, même si les valeurs ne changent pas entre les étapes pour certaines conditions aux limites, toutes les conditions aux limites doivent être écrites sous forme de séquences et doivent contenir le même nombre de conditions. De plus, il faut renseigner les paramètres de simulation pour chaque séquence :

*Cond={time="valeur";xlimk="valeur"}
*Save={"valeur";"valeur"}

les autres paramètres étant constants pendant la simulation.

A.4.2.5 Bilan `.cnm`

Le fichier `.cnm` contient donc quatre blocs qui renseignent les conditions aux limites, les propriétés matériau et les paramètres de simulations. Dans l'exemple que l'on traite ce fichier contient donc les instructions suivantes pour la configuration plane :

```
**CL_CINEMATIQUE
*set=1,type=sym,u=0
*set=3,type=solide,set_test=2,Theta=135,b=1,u=0,v=0
**END_CL_CINEMATIQUE
**CL_EFFORT
*set=2,p=0
**END_CL_EFFORT
**MATERIAU
*set=4
*Eta=1e4
*Gamma=0.04
**END_MATERIAU
**PARAM_SIMULATION
*Cond=time=4
*Echelle=1e-6
*Save=2000
**END_PARAM_SIMULATION
```

modifié par les instructions suivantes dans le cas axisymétrique :

```
**CL_CINEMATIQUE
*set=1,type=axe
```

```
...
**END_CL_CINEMATIQUE
.
.
.
**PARAM_SIMULATION
...
*Axisym=y
**END_PARAM_SIMULATION
```

A.4.3 Le fichier `.ant`

Si on souhaite faire évoluer la température du polymère lors de la simulation, cela est possible en ajoutant un fichier `.ant` à la liste des fichiers avec le même nom que le fichier maillage. Ce fichier doit alors contenir deux colonnes séparées par un espace ou tabulation, une pour la variable temps, l'autre pour les températures. Le logiciel recalcule alors à chaque incrément la température par une simple interpolation linéaire de ces données, et modifie les paramètres matériau qui dépendent de la température, à condition d'avoir fourni les coefficients de la loi WLF.

Si le temps de simulation dépasse le temps le plus long du fichier `.ant` , alors la température est prise égale à la dernière température du fichier et le message suivant est ajouté au fichier log :

```
-----------------------------------------------------
Erreur température, fin de simulation avec T = ***
-----------------------------------------------------
```

A.5 Simulation

Les deux fichiers `.msh` et `.cnm`, et éventuellement le fichier `.ant` doivent se trouver dans le même dossier et porter le même nom (sans l'extension). Pour lancer la simulation il faut exécuter la fonction :

```
NanoNem.m
```

qui se trouve à la racine du dossier NanoNem. Le code nous demande le fichier maillage à étudier. Une fois ce fichier chargé, le programme s'exécute.

A.5.1 Suivi de la simulation

Lors de la simulation, deux fichiers sont créés, le fichier `zz_progress_nomdefichier.txt` qui indique la progression de calcul tous les 3%, et le fichier `zz_simulation_nomdefichier.txt` qui indique les conditions de simulation détectées, le nombre de surfaces libres et solides détectés, les sauvegardes qui sont faites, la date de la sauvegarde, les temps de calcul entre les sauvegardes et les éventuelles erreurs de calcul. Si la simulation est stoppée et relancée sur le même maillage, alors ces deux fichiers sont écrasés.

A.5.2 Sauvegardes

Les sauvegardes sont faites de façon régulière en fonction des paramètres de simulation. Les grandeurs enregistrées sont :

- la position des nœuds et le temps de la simulation,
- les champs de vitesses, pression, vitesse de déformation, contrainte, viscosité et divergence du champ des vitesses,
- la puissance visqueuse dissipée, le travail des efforts extérieurs, la température du fluide, le second moment de la divergence des champs des vitesses,
- les angles de contact et les forces de réaction sur les solides.

Une fois que le programme est lancé, un dossier nommé avec la date et l'heure de début de la simulation est créé sous le format `yyyymmddThhmmss` où seront stockées les sauvegardes intermédiaires. Par exemple si `NanoNem` est exécuté le 5 août 2013 à 14h00, alors le dossier `20130805T140000` est créé et stocke les sauvegardes. Si la simulation se termine sans erreur, ces sauvegardes sont compilées et enregistrées dans un seul fichier nommé

`yyyymmddThhmmss_output_data_nomdefichier.mat`

dans le dossier du maillage, et le dossier `yyyymmddThhmmss` est alors supprimé. Si la simulation n'aboutit pas, il faut compiler les sauvegardes avec la fonction :

`Rescue_NanoNem.m`

On sélectionne le maillage puis le dossier de sauvegarde, la fonction compile les sauvegardes disponibles et supprime le dossier temporaire.

A.5.3 Séquence de fichiers

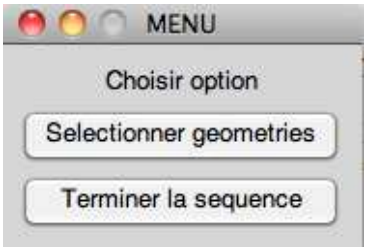


FIGURE A.5 – Interface de sélection des fichiers pour la simulation en série.

Il est possible de lancer des simulations en série. Pour cela il faut créer un maillage et un fichier `.cnm` par simulation, pas nécessairement dans le même dossier, et on doit créer un fichier qui contient les chemins des différents maillages. Ce fichier est le fichier `Seq2load.txt` qui se trouve à la racine du dossier NanoNem. Pour y inscrire les fichiers, il faut exécuter la fonction :

`Build_seq.m`

Une fenêtre similaire à la figure A.5 apparaît permettant de sélectionner les géométries (plusieurs géométries peuvent être sélectionnées à la fois) et de terminer la procédure. On pourra vérifier que tous les maillages sont bien enregistrés dans le fichier `Seq2load.txt`. On exécute ensuite la fonction :

`NanoNem_seq.m`

Les sauvegardes et les fichiers de suivi de simulation sont faits comme précédemment. Deux fichiers sont créés en plus à la racine du dossier de NanoNem, le fichier

`yyyymmddThhmmss_Seq_loaded.txt`

qui est une copie de `Seq2load.txt` et

`yyyymmddThhmmss_File_in_progress.txt`

qui donne le fichier en cours de simulation. Si le code rencontre une erreur qui n'est pas critique (comme une erreur dans les routines CNEM), le fichier sauvegarde est compilé avec les sauvegardes disponibles et la simulation suivante est lancée.

A.6 Post-traitement

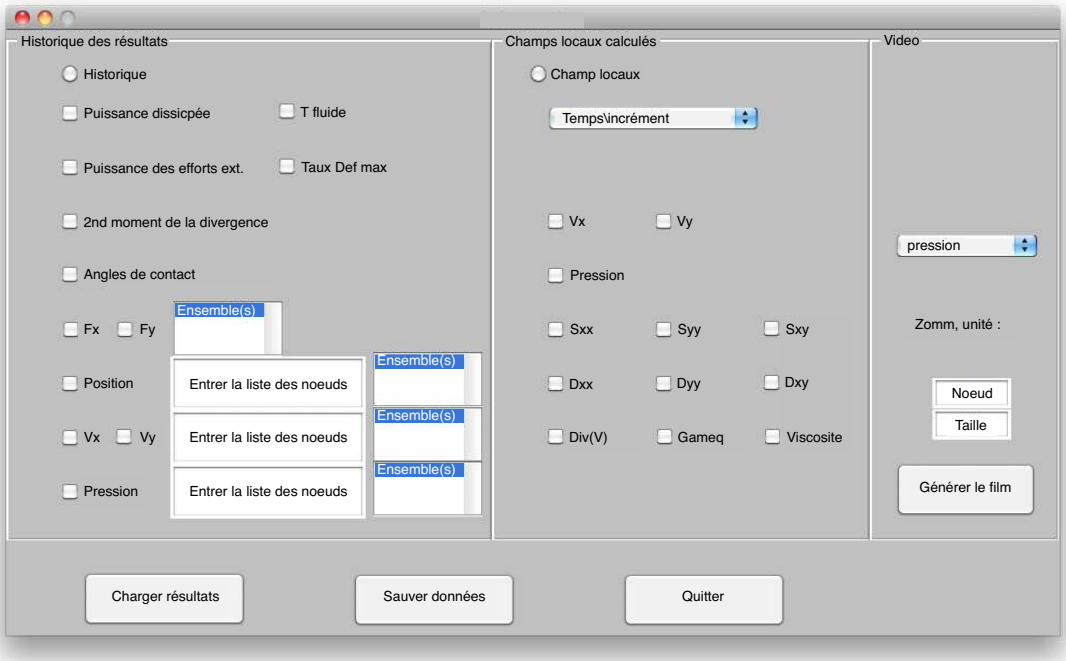


FIGURE A.6 – Interface de post-traitement pour NanoNem permettant d'extraire l'historique d'une grandeur ou la valeur d'un champ sur tout le domaine sous forme de fichier texte, ou de créer une vidéo.

Une interface de post-traitement a été développée afin d'extraire les résultats des calculs et s'obtient avec la commande :

`Post_NanoNem`

L'interface, qui se veut intuitive et qui est présentée sur la figure A.6, permet d'avoir l'historique d'une grandeur (position, vitesse, pression, angle de contact, etc.) en un ou plusieurs nœuds, ou ensemble de nœuds, ou le champ de pression, vitesse, vitesse de déformation, contrainte à un instant donné sur le domaine d'étude. Pour cela il est nécessaire de charger le fichier de sauvegarde compilé, sélectionner les options et cliquer sur `sauver les données`. Le fichier de sortie est créé dans le dossier de la sauvegarde considérée et contient une première ligne donnant les grandeurs extraites et les colonnes des données correspondantes.

Astuce : on peut obtenir la moyenne de la pression (uniquement) dans le domaine en fonction du temps en sélectionnant la pression et en laissant vide la liste des nœuds.

Vidéo : il est également possible de faire une vidéo en choisissant la grandeur à afficher, avec éventuellement un zoom autour d'un nœud et une fenêtre autour de ce nœud dont les dimensions sont en mètres.

Image : enfin si on souhaite faire une image d'une grandeur à un instant donné sur l'ensemble du domaine, il faut exécuter la fonction :

```
Plot_cnem
```

Il faut charger le fichier de résultats, sélectionner l'incrément et cliquer sur `Plot CNEM`.

A.7 Résultats

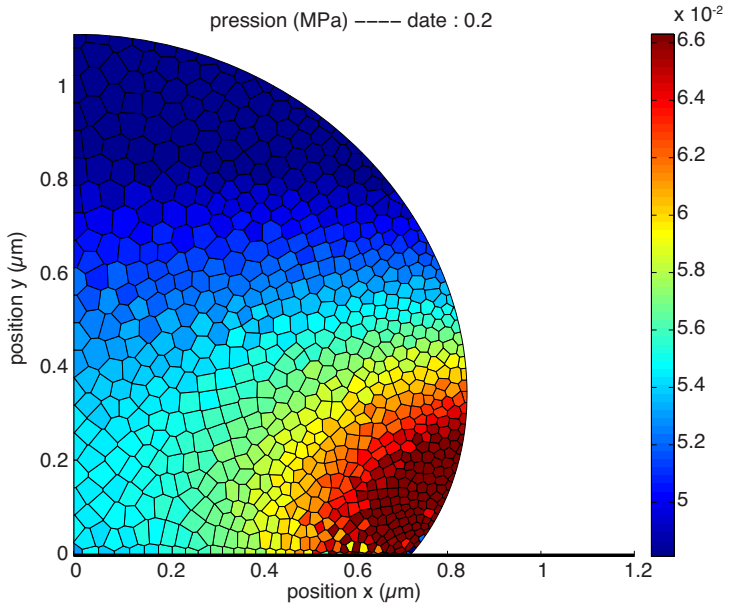


FIGURE A.7 – Répartition de pression sur le domaine dans le cas plan à $t = 0.2$ sec obtenue avec la fonction `Plot_cnem`.

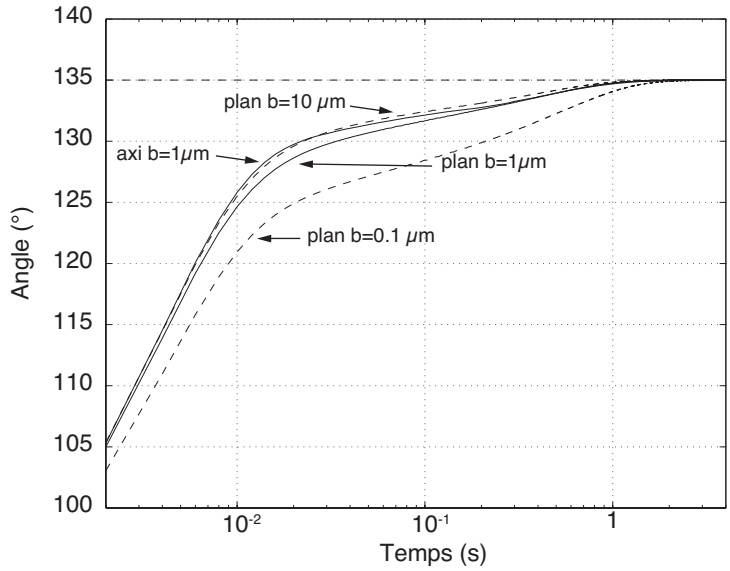


FIGURE A.8 – Évolution de l'angle de contact dans les cas plan et axisymétrique (traits continus) avec $b = 1$ μm et pour deux autres longueurs de glissement dans le cas plan (0.1 et 10 μm, traits discontinus) en fonction du temps.

Avec les exemples proposés, la simulation dure 1 heure environ sur un core i7 avec 4Go de RAM. Dans le fichier

```
zz_Simulation_***.txt
```

on retrouve au tout début les informations suivantes :

```
-----------------------------------------------------------
Comportement retenu pour la simulation~: Newtonian
-----------------------------------------------------------
-----------------------------------------------------
1 solide(s) pris en compte
-----------------------------------------------------
-----------------------------------------------------------
1 interface(s) libre(s) identifiee(s)
-----------------------------------------------------------
```

qui nous informent sur la nature du comportement, le nombre de solides pris en compte et le nombre de surfaces libres identifiées. À la fin de ce fichier on retrouve les informations sur le nombre de sauvegardes et la durée du calcul :

```
-----------------------------------------------------------
Simulation terminee
Temps total de calcul : 0d:0h:59m:11s
Nombre de sauvegardes : 376
-----------------------------------------------------------
```

En utilisant la fonction `Plot_cnem` on trace la géométrie à $t = 0.2$ sec comme présenté sur la figure A.7 pour le cas plan. Sur cette figure on observe que la pression près du point triple est plus importante qu'ailleurs dans le domaine.

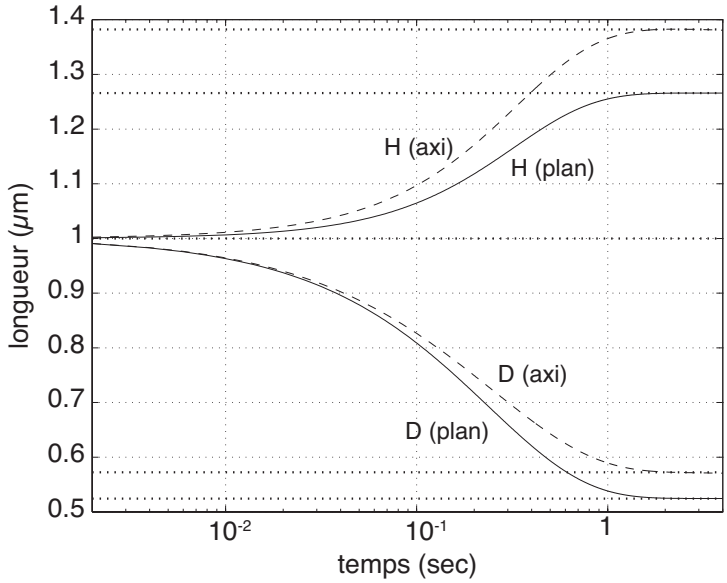


FIGURE A.9 – Évolution de la hauteur H et de la distance D en fonction du temps pour le cas plan (traits continus) et le cas axisymétrique (traits discontinus).

En utilisant l'interface de post-traitement, on extrait l'angle de contact, la hauteur du nœud 1, l'abscisse du nœud 3 et la pression moyenne dans le domaine. La figure A.8 montre les résultats pour l'angle de contact dans les cas plan et axisymétrique avec $b = 1$ μm, où est également présentée l'angle de mouillage statique (ligne horizontale discontinue) et les courbes pour deux valeurs différentes de la longueur de glissement $b = 0.1$ et 10 μm (courbes discontinues). On observe que la valeur asymptotique est atteinte plus rapidement dans le cas d'une longueur de glissement plus importante. Les évolutions de H et D sont présentées sur la figure A.9 où l'on observe également une convergence vers l'angle de mouillage statique. Enfin l'évolution de la pression moyenne est présentée sur la figure A.10 où l'on observe les mêmes tendances.

A.8 Récapitulatif

Les fonctions utiles à l'utilisateur sont les suivantes :

```
Install_NanoNem.m
%% installe les routines CNEM

Read_geometry.m
%% lit le maillage pour la construction du fichier interprétation

NanoNem.m
```

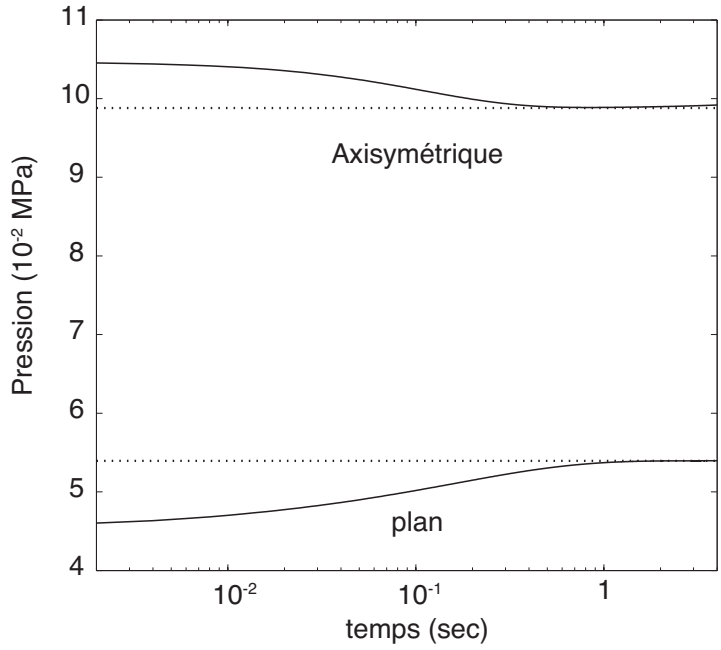


FIGURE A.10 – Évolution de la pression moyenne sur le domaine en fonction du temps pour le cas plan et le cas axisymétrique. Les valeurs asymptotiques théoriques sont présentées en pointillés.

```
%% lance un calcul
NanoNem_seq.m
%% lance une séquence de simulations

Build_seq.m
%% construit le fichier contenant les adresses des maillages
%% pour des simulations en série

Rescue_NanoNem.m
%% compile les sauvegardes en cas de plantage

Plot_cnem.m
%% Trace la figure à un instant donné pour une grandeur donnée

Post_NanoNem
%% extrait les données des sauvegardes pour le post traitement.
```

La liste de toutes les commandes possibles pour la création du fichier interprétation est présentée ci-dessous. Pour rappel toutes les grandeurs sont en unité SI sauf les vitesses et paramètres de glissement qui seront multipliés par le facteur d'échelle de simulation.

```
**CL_CINEMATIQUE
*set=...,type=sym,u=...
```

```
*set=...,type=sym,u=‘‘valeur",v=...
*set=...,type=axe
*set=...,type=solide,set_test=...,Theta=...,b=...,u=...,Fy=...
*set=...,type=solide,set_test=...,Theta=...,b=...,{u=...;Fx=...},{v=...;v=...}
**END_CL_CINEMATIQUE
**CL_EFFORT
*set=...,p=...
*set=...,{p=...;p=...}
**END_CL_EFFORT
**MATERIAU
*set=...
*Eta=...
*C1=...
*Tinf=...
*Tref=...
*T=...
*a=...
*b=...
*n=...
*Lambda=...
*Gamma=...
**END_MATERIAU
**PARAM_SIMULATION
*Cond=time=...
*Cond={time=...;xlim...=...}
*Echelle=...
*Save=...
*Save={...;...}
*Axisym=x ou y
*Timescale=...
**END_PARAM_SIMULATION
```

A.9 Conclusion

Ce guide donne les éléments nécessaires à mettre en place une simulation avec le code NanoNem écrit sous Matlab pour un problème de Stokes plan ou axisymétrique avec tension superficielle et lignes triples. Les différents fichiers et logiciels utiles à cette simulation ont été présentés (`.geo`, `.msh`, `.cnm`, `.ant` et `.m`), ainsi que leur construction, avec comme fil rouge un cas simple d'un quart de disque soumis à de la tension de surface et posé sur un substrat. Le contenu du fichier `.cnm` a été présenté ainsi qu'un récapitulatif de toutes les options et fonctions disponibles. Les outils de post-traitement pour extraire l'historique des grandeurs, tracer une figure ou faire une vidéo ont été présentés et utilisés pour présenter les résultats sur notre exemple.

SIMULATION DU PROCÉDÉ DE NANOIMPRESSION THERMIQUE SUR SILICIUM REVÊTU D'UN FILM POLYMÈRE

RÉSUMÉ : La nano-structuration des surfaces est un intrigant domaine de la physique des matériaux que l'homme s'est approprié aussi bien à des fins esthétiques que fonctionnelles. Les nanostructures peuvent être présentes à l'état naturel (effet déperlant de la feuille de lotus) ou à l'état artificiel pour répondre à des besoins techniques et peuvent alors être fabriquées par lithographie. Le procédé étudié dans cette thèse est la nanoimpression thermique qui permet de répliquer à moindre coût les micro- et nanostructures d'un moule vers la surface d'un substrat. Ce procédé d'embossage consiste à imprimer le moule dans un film mince de polymère thermoplastique (50 à 500 nm d'épaisseur) préalablement déposé sur le substrat. Eventuellement, une étape ultérieure de gravure permet de transférer dans ce dernier les motifs imprimés. On s'intéresse en particulier à l'évaluation des vitesses d'impression des structures dans des films de polystyrène sur substrat de silicium. Un logiciel de simulation numérique a été développé ; il utilise la méthode des éléments naturels contraints (C-NEM). L'accent a été mis sur la prise en compte de trois effets éminemment importants à l'échelle nanométrique : tension de surface, mouillage, glissement à l'interface fluide-solide. Combiné à un comportement visqueux non linéaire, cela permet de rendre partiellement compte des phénomènes physiques qui surviennent lors de l'impression et d'avoir des temps de simulation compatibles avec les contraintes industrielles tout en conservant une évaluation pertinente des vitesses d'impression. Cette démarche nous place à mi-chemin entre des modèles analytiques très simples mais ayant un cadre d'utilisation très restreint et des modèles plus complexes trop onéreux pour la simulation, comme la viscoélasticité en grandes transformations. Ces travaux abordent enfin le problème de la caractérisation du polymère à l'échelle des films minces. Un des défis majeurs relevés ici consistait à appliquer à des films minces le comportement du polymère caractérisé à l'échelle macroscopique. La validation expérimentale de toute la théorie élaborée a permis d'appuyer cette démarche et d'en révéler les limites. Ces approches théorique et expérimentale sont un premier pas vers la conception d'un outil numérique d'optimisation de la nanoimpression thermique.
Mots clés : nanoimpression, polymère, C-NEM, tension de surface, glissement de Navier.

SIMULATION OF THE THERMAL NANOIMPRINT PROCESS FOR AN ULTRATHIN POLYMER FILM DEPOSITED ON A SILICON WAFER

ABSTRACT: Surface nanostructuring is an intriguing field of materials physics that has been largely adopted for both aesthetic and functional purposes. Nanostructures can be present in nature (water repellent effect of the lotus leaf) or produced for industrial applications, and they can be manufactured by lithography. Thermal nanoimprint is the process studied in this thesis, which is an inexpensive method to replicate the micro- and nanostructures of a mold into the surface of a substrate. This embossing method consists in printing the mold into a thin film of thermoplastic polymer (50 to 500 nm in thickness) previously deposited on the substrate. A further etching step may transfer the imprinted patterns into the latter. The aim of this work is to evaluate the imprint speeds of the structures in thin polystyrene films on a silicon substrate. A numerical simulation software has been developed, which uses the Constrained Natural Elements Method (C-NEM). Our main contribution was to integrate three essential phenomena at the nanoscale: surface tension, wetting, and slip at the fluid-solid interface. Combined with a non-linear viscous behavior, this is shown to describe partially but sufficiently the physical phenomena that occur during printing. Therefore, this work lies halfway between simple analytical models, with a very limited scope of use, and complex models too expensive for simulation, such as finite strain viscoelasticity. Finally, this thesis addresses the problem of the characterization of a polymer in thin films. One of the major challenges faced here was to apply the macroscopic mechanical behavior to thin films. The experimental validation of the theory developed in the first part has corroborated this approach and revealed its limitations. This set of theoretical and experimental developments is a first step towards the design of a numerical tool for optimizing the thermal nanoimprint process.
Keywords: nanoimpression, polymer, C-NEM, surface tension, Navier slip.

ARTS ET MÉTIERS ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY